

Cyanine: Direkte Funktionalisierung, Oligomerisierung, linear und nichtlinear optische Eigenschaften

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von
Hans-Hermann Johannes
aus Soltau

1. Referent: Prof. Dr. W. Grahn

2. Referent: Prof. Dr. P. Boldt

eingereicht am: 20. Dezember 1999

mündliche Prüfung (Disputation) am: 08. Juni 2000

Jahr der Veröffentlichung: 2000

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen:

- 1) W. Grahn, H.-H. Johannes, J. Rheinheimer, B. Knieriem, E.-U. Würthwein, *Liebigs Ann.* **1995**, 1003–1009: *Halogenated Indocyanines: Synthesis, Conformational Behavior, and Light Absorption.*
- 2) H.-H. Johannes, W. Grahn, A. Reisner, P. G. Jones, *Tetrahedron Letters* **1995**, Vol. 36, 7225–7228: *Ethynylated, Vinylated and Hetarylated Indodicarbocyanines by Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions.*
- 3) W. Werncke, M. Pfeiffer, A. Lau, W. Grahn, H.-H. Johannes, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 226, 99–106: *Third-order hyperpolarizabilities of homologous series of meso-nitrogen substituted thiacyanines.*
- 4) H.-H. Johannes, W. Grahn, I. Dix, P. G. Jones, *Acta Cryst.* **1997**, C53, 1363–1366: *1,3,3-Trimethyl-5-styryl-2-[(1,3,3-trimethyl-5-styryl-2-indolinylidene)methyl]-3H-indolium Picrate: an Extended Trichromophoric System.*
- 5) H.-H. Johannes, W. Grahn, I. Dix, P. G. Jones, *Acta Cryst.* **1997**, C53, 1432–1434: *5-Iodo-2-[iodo(5-iodo-1,3,3-trimethyl-2-indolinylidene)methyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium Perchlorate: a Highly Overcrowded Cyanine Dye.*
- 6) W. Werncke, M. Pfeiffer, T. Johr, A. Lau, W. Grahn, H.-H. Johannes, L. Dähne, *Chemical Physics* **1997**, 216, 337–347: *Increase and saturation of the third-order hyperpolarizabilities in homologous series of symmetric cyanines.*
- 7) W. Werncke, M. Pfeiffer, A. Lau, W. Grahn, H.-H. Johannes, L. Dähne, *J. Opt. Soc. Am. B* **1998**, Vol 15 (No. 2), 863–870: *Alternation and saturation effects in the dependence of the third-order hyperpolarizabilities of cyanines.*

Tagungsbeiträge:

- 1) H.-H. Johannes, W. Grahn, 8th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA), Braunschweig, **30.07.–04.08.1995**: *Cross-Coupling Reactions with Cyanines*.
- 2) W. Grahn, H.-H. Johannes, C. B. Jeoung, J. Rheinheimer, 2. Fachtagung über Iminiumsalze, Stimpfach-Rechenberg bei Aalen, **20.09.–22.09.1995**: *Direkte Funktionalisierung von Cyaninen*.
- 3) W. Grahn, H.-H. Johannes, T. Laue, U. Lawrentz, Workshop on Nonlinear-Optical Properties of Polymers and Related Topics, Universität Bayreuth, **30.06.–01.07.1997**: *Approaches to oligomers of polymethines and pseudo-Ladder Polymers: Novel Materials for Cubic Nonlinear Applications*.
- 4) W. Grahn, H.-H. Johannes, U. Lawrentz, 2. Workshop über konjugierte Polymere und Oligomere, Blaubeuren bei Ulm, **02.–06.07.1997**: *Oligomere Cyanine und Quadraine*.
- 5) W. Grahn, H.-H. Johannes, U. Lawrentz, 3. Fachtagung über Iminiumsalze, Stimpfach-Rechenberg bei Aalen, **17.09.–19.09.1997**: *Oligomere Cyanine und Quadraine*.
- 6) W. Grahn, H.-H. Johannes, U. Lawrentz, H. Nerenz, Photonik-Symposium der Volkswagen-Stiftung, **08.–10.10. 1997**, Würzburg: *Polymethine als NLO-phore*.
- 7) A. Feldner, Th. Fehn, Th. Vogtmann, M. Schwörer, H.-H. Johannes, W. Grahn, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft **1998**, Poster CP5.5, Bayreuth: *Nichtlinear optische Eigenschaften ausgewählter Polymethine: Einfluß von Substituenten und Kettenlänge*.
- 8) W. Grahn, H.-H. Johannes, U. Lawrentz, M. Kröner, A. Feldner, M. Welscher, Th. Fehn, M. Schwörer, Colorchem '98, Spindleruv Mlyn, Czech Republic **17.–21.05 1998**: *Oligomeric Cyanines und Squaraines*.

- 9) A. Feldner, M. Welscher, Th. Fehn, Th. Vogtmann, M. Schwörer, H.-H. Johannes, W. Grahn, International Bunsen Discussion Meeting, *Poster P 4-2*, **27.–30.09.1998** Heidelberg: *Nichtlinear optische Eigenschaften ausgewählter Polymethine: Einfluß von Substituenten und Kettenlänge.*

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1993 bis Mai 1997 am Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Grahn angefertigt.

Herrn Prof. Dr. W. Grahn danke ich für die Themenstellung, die zahlreichen Anregungen und Diskussionen sowie die stete Unterstützung dieser Arbeit.

Für Gisa

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1.	Polymethinfarbstoffe	2
1.2.	Farbstoffe in der nichtlinearen Optik	5
1.3.	Exkurs in die Grundlagen der nichtlinearen Optik	6
1.3.1.	Gängige Meßverfahren zur Bestimmung von $\chi^{(3)}$	10
1.3.2.	Zusammenhang zwischen γ und Molekülstrukturparametern, zwei empirisch begründete Modelle	13
1.3.3.	Berechnungen linearer und nichtlinearer Größen	20
1.3.4.	Anwendungen für nichtlinear optische Effekte dritter Ordnung	23
2.	Problemstellung und Lösungsansatz	24
2.1.	Substitutionsmuster und Art der Substituenten	25
2.2.	Einführung einer "Kastenkurzschreibweise"	30
2.3.	Zielmoleküle	32
3.	Synthetischer Teil	35
3.1.	Allgemeine Synthesen zum Aufbau der Cyanin-Basischromophore	36
3.1.1.	Monomethine	36
3.1.2.	Trimethine	39
3.1.3.	Pentamethine	41
3.2.	Darstellung der Synthone	44
3.2.1.	Indolinendgruppensynthone	44
3.2.2.	Benzothiazolendgruppensynthone	48
3.3.	Darstellung von Cyaninfarbstoffen durch Aufbaureaktionen	53
3.3.1.	Monomethin-Cyanine	54
3.3.2.	Trimethin-Cyanine	56
3.3.3.	Pentamethin-Cyanine	59

3.4.	Darstellung von <i>meso</i>-Aza-Cyaninfarbstoffen	62
3.4.1.	<i>Meso</i> -Aza-Thiacyanine 36 und 37	62
3.4.2.	<i>Meso</i> -Aza-Thiacarbocyanin 38	64
3.4.3.	<i>Meso</i> -Aza-Thiadcarbocyanin 40	66
3.5.	Direkthalogenierung von Cyaninen	69
3.5.1.	Direkthalogenierung von Monomethin-Cyaninen	71
3.5.2.	(Versuchte) Direkthalogenierung von Indocarbo- und Indodicarbocyaninen	79
3.6.	π-Substitution von Cyaninen durch Kreuzkupplungsreaktionen	81
3.6.1.	Kreuzkupplungen an Cyaninendgruppen	82
3.6.2.	Kreuzkupplungen an Cyaninketten	100
3.7.	Oligomere Cyanine	104
3.7.1.	Dimere von Monomethin-, Trimethin- und Pentamethin-Cyaninen durch Kreuzkupplungsreaktionen nach HAGIHARA und STILLE	104
3.7.2.	Trimere Cyanine mit Ethinbrücken durch Kreuzkupplungsreaktionen nach HAGIHARA	117
4.	Eigenschaften	121
4.1.	Molekülberechnungen und Berücksichtigung spezieller Strukturparameter	121
4.2.	Massenspektrometrisches Verhalten von Cyaninen im FAB-Experiment	126
4.2.1.	Monokationische Cyanine	126
4.2.2.	Di- und trikationische Cyanine	130
4.3.	Röntgenstrukturanalytische Betrachtungen	139
4.3.1.	Indocyanine	140
4.3.2.	Zwei Indothiacyanine (53 , 54) und ein Thiacyanin (55).	147
4.3.3.	Indodicarbocyanin 97	157

4.4.	NMR-spektroskopische Befunde ausgewählter Cyanine	159
4.4.1.	Konformationen von Indocyaninen in Lösung	159
4.4.2.	^{13}C -NMR-Daten der Chromophore <i>meso</i> -iodierter Monomethin-Cyanine. .	162
4.4.3.	<i>Meso</i> -substituierte Indodicarbocyanine	163
4.4.4.	Endgruppenphenylethinylierte Indocyanine: ^{13}C -NMR-Daten der Chromophore und Korrelation mit Elektronendichten	170
4.5.	Linear optische Eigenschaften	173
4.5.1.	Das Absorptionsverhalten <i>meso</i> -substituierter Cyanine	173
4.5.2.	Das Absorptionsverhalten <i>meso</i> - und endgruppen- halogenierter Cyanine	178
4.5.3.	Der Einfluß von (Aryl)ethinylierung, Arylethenylierung und Heteroarylierung der Endgruppen von Cyaninen auf die Lichtabsorption . .	181
4.5.4.	Das Absorptionsverhalten <i>meso</i> - π -substituierter Indodicarbocyanine. . . .	192
4.5.5.	Das Absorptionsverhalten dimerer Cyanine	196
4.5.6.	Das Absorptionsverhalten trimerer Cyanine	204
4.5.7.	Der Habitus von Absorptionsspektren konjugationsfähiger dimerer und trimerer Cyanine	211
4.6.	Nichtlinear optische Eigenschaften	216
4.6.1.	Thia-, Thiacarbo-, Thiadicarbocyanine und deren <i>meso</i> -Aza Analoge	216
4.6.2.	Indo-, Indocarbo- und Indodicarbocyanine, deren π -substituierte Derivate und ihre Dimeren.	219
5.	Zusammenfassung	227
6.	Experimenteller Teil	241
6.1.	Allgemeine Angaben.	241

6.2.	Allgemeine Arbeitsvorschriften	246
6.3.	Synthese der Cyanin-Vorstufen und der Kupplungskomponenten	252
6.4.	Monomethin-Cyanine	270
6.4.1.	Aufbausynthesen von Indocyaninen	270
6.4.2.	Aufbausynthese eines unsymmetrischen Monomethins mit Indolin- und Benzothiazolendgruppen: ein Indothiacyanin	273
6.4.3.	Aufbausynthesen von Thiacyaninen	275
6.4.4.	α -Aza-(6-brom-3-ethylbenzothiazol-2-yl)-(3'-ethylbenzothiazol-2'-yl)-mono-methinium-tetrafluoroborat 36	279
6.4.5.	Direkte Endgruppenhalogenierung von Monomethin-Cyaninen	283
6.4.6.	Allene aus Indocyaninen	296
6.4.7.	Meso-halogenierte Monomethin-Cyanine mit Indolinendgruppen, Benzothiazol- und Indolinendgruppen sowie Benzothiazolendgruppen	298
6.4.8.	Arylethenylierung von Indocyaninen durch Kupplung nach HECK	311
6.4.9.	Ethinylierung von Indocyaninen durch Kupplung nach HAGIHARA	318
6.4.10.	Heteroarylierung von Indocyaninen durch Kupplung nach STILLE	353
6.5.	Trimethin-Cyanine	359
6.5.1.	Ein Thiacarbocyanin	359
6.5.2.	Aufbausynthesen zu symmetrischen Indocarbocyaninen	361
6.5.3.	Aufbausynthesen zu unsymmetrischen Indocarbocyaninen	364
6.5.4.	Endgruppenbromierung von Indocarbocyaninen	369
6.5.5.	Ethinylierung von Indocarbocyaninen durch Kupplung nach HAGIHARA	373
6.5.6.	Heteroarylierung von Indocarbocyaninen durch Kupplung nach STILLE	381
6.6.	Pentamethin-Cyanine	385
6.6.1.	Ein Thiadicarbocyanin	385
6.6.2.	Aufbausynthesen zu symmetrischen Indodicarbocyanin	387
6.6.3.	Aufbausynthesen zu unsymmetrischen Indodicarbocyaninen	391
6.6.4.	Endgruppenphenylethinylierte Indodicarbocyanine durch Kupplung nach HAGIHARA	395

6.6.5.	Endgruppenheteroaryliertes Indodicarbocyanin durch Kupplung nach STILLE	400
6.6.6.	<i>Meso</i> -substituierte Indodicarbocyanine	402
6.6.6.1.	Aufbausynthesen zu <i>meso</i> -halogenierten Indodicarbocyaninen.	402
6.6.6.2.	<i>Meso</i> -phenylethinylierte Indodicarbocyanine durch Kupplung nach HAGIHARA	405
6.6.6.3.	<i>Meso</i> -phenylethenylierte Indodicarbocyanine durch Kupplung nach HECK . .	411
6.6.6.4.	<i>Meso</i> -heteroaryliertes Indodicarbocyanin durch Kupplung nach STILLE. . . .	415
6.7.	Oligomere Monomethin-, Trimethin- und Pentamethin-Cyanine	417
6.7.1.	Dimere Cyanine mit 1,4- und 1,3-Diethinylbenzol- und 4,4'-Diethinylbiphenylbrücke	417
6.7.2.	Dimere Cyanine mit Thiophenbrücke	435
6.7.3.	Trimere Cyanine mit Indolinendgruppen und Ethinbrücke	444
6.8.	Symmetrische <i>meso</i>-Aza-Cyanine: ein Exkurs	452
6.8.1	α -Aza-bis(3-ethyl-benzothiazol-2-yl)-monomethinium-tetrafluoroborat 37 .	452
6.8.2	β -Aza-bis(3-ethyl-benzothiazol-2-yl)-trimethinium-tetrafluoroborat· 0.5 CH ₂ Cl ₂ 38	453
6.8.3	γ -Aza-bis(3-ethyl-benzothiazol-2-yl)-pentamethinium-tetrafluoroborat 40 .	456
7.	Anhang	458
7.1.	Kristalldaten.	458
7.1.1.	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für α -Fluor-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-perchlorat 48	458
7.1.2.	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für α -Iod-bis(5-iod-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-perchlorat 49	461
7.1.3.	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für α -Iod(3'-ethyl-benzothiazol-2'-yl)-(5-iod-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-perchlorat 54 . .	465

7.1.4.	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für (3'-Ethyl-benzothiazol-2'-yl)-(5-iod-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-perchlorat 53 . . .	468
7.1.5.	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für α -Iod-bis(3-methylbenzothiazolium-2-yl)-monomethinium-perchlorat 55	472
7.1.6.	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Bis(5-phenylethenyl-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-pikrat 59b	476
7.1.7.	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Bis(5-phenylethynyl-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-perchlorat 63b	479
7.1.8.	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 12-(4-Cyanophenylethynyl)-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-pentamethinium-tetrafluoroborat · Aceton 97	484
8.	Literaturverzeichnis	489

Verzeichnis häufig verwendeter Abkürzungen:

Ausb.	Ausbeute
BLA	Bindungslängenalternanz
ⁿ Bu	<i>n</i>-Butyl
CARS	Coherent Anti Stokes Raman Scattering
CI	Configuration Interaction
CSRS	Coherent Stokes Raman Scattering
CT	Charge-Transfer
Δ	Siedehitze
DFWM	Degenerate-Four-Wave-Mixing
EFISHG	Electric-Field-Induced-Second-Harmonic-Generation
EP	Endgruppen-Produkt
Et	Ethyl
exp.	experimentell
FF	Finite-Field
FWM	Four-Wave-Mixing
h	Stunde
IR	Infrarot
Lsgm.	Lösungsmittel
Me	Methyl
MG	Molekulargewicht
MP	<i>meso</i>-Produkt
MS	Massenspektrometrie
<i>n</i>	Brechungsindex
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PPP	Pariser-Parr-Pople
RT	Raumtemperatur
Schmp.	Schmelzpunkt
Sdp.	Siedepunkt
SOS	Sum-Over-States
t	Zeit

ϑ	Reaktionstemperatur
Θ	Interplanarwinkel, Verbrückungswinkel
Θ'	berechnete Diederwinkel aus den Atomen N–C2; C2'–N'
THG	Third-Harmonic-Generation
u	Units (Masseneinheiten Angabe)
UV	Ultraviolett
Vis	Visible
Zers.	Zersetzung

Physikalische Größen:

α	Polarisierbarkeit (esu)
β	erste Hyperpolarisierbarkeit (esu)
χ	frequenzabhängige elektrische Suszeptibilität
$\chi^{(1)}$	linear optische Suszeptibilität
$\chi^{(2)}$	erste nicht linear optische Suszeptibilität
$\chi^{(3)}$	zweite nicht linear optische Suszeptibilität
c	Konzentration ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)
δ	chemische Verschiebung (ppm)
E	elektrische Feldstärke
ε	molarer Extinktionskoeffizient ($\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)
ε_0	elektrische Feldkonstante
F	elektrische Feldstärke am Ort eines Moleküls
γ	zweite Hyperpolarisierbarkeit (esu)
J	Kopplungskonstante (Hz)
k	Boltzmann-Konstante
λ	Wellenlänge (nm)
μ	Dipolmoment
ν	Frequenz (Hz)
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl (cm^{-1})

N	Molekülzahl pro Volumeneinheit
P	Polarisation
ω	Kreisfrequenz

1. Einleitung

Eine der elementarsten Voraussetzungen für das Leben auf der Erde ist das Licht. Nicht das Licht allein, sondern auch die damit wechselwirkende Materie ist für die vielfältige Flora und Fauna entscheidend. Ein wichtiges Beispiel für diese Prozesse ist die Photosynthese, die bei der Anregung des Chlorophylls durch Sonnenlicht in grünen Pflanzen erfolgt. Nicht nur solche physiologisch elementaren Prozesse sind für uns von Bedeutung. Auch psychologisch gesehen übt Licht auf den Menschen einen Einfluß aus. Mit dem Auge kann der Mensch nur Licht des Wellenlängenbereichs von ca. 400 bis 800 nm wahrnehmen. Bei der Wechselwirkung von Strahlung dieser Wellenlängen mit einer geeigneten Materie erscheint letztere farbig. Für den Menschen kann der Farbeindruck eine ästhetische Wirkung haben und dadurch Wohlbefinden erzeugen. Substanzen, die im sichtbaren Spektralbereich absorbieren und farbig erscheinen, bezeichnet man als Farbstoffe im engeren Sinne.

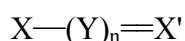
Farbstoffe werden schon seit Jahrtausenden von den Menschen z.B. zum Färben von Gebrauchsgegenständen oder des eigenen Körpers verwendet. Es wurden dazu fast ausschließlich Naturfarbstoffe verwendet. Heutzutage erfolgt die Erzeugung derartiger Färbefarbstoffe zum großen Teil synthetisch und stellt einen großen Zweig der chemischen Industrie dar. Die industrielle Herstellung von Farbstoffen begann in der Mitte des 19. Jahrhunderts mit den von Perkin (1856) und Verguin (1858) entwickelten Syntheseverfahren zur Gewinnung der Farbstoffe Mauvein bzw. Fuchsin^[1].

Beruhet die Verwendung eines Farbstoffs nicht auf seiner rein ästhetischen Farbgebung, wird also seine Farbe nicht ausgenutzt, um eine optische Verschönerung zu erzielen, so kann man von funktionellen Farbstoffen sprechen. Dies ist beispielsweise bei der Verwendung von Farbstoffen als pH-Indikatoren der Fall^[2]. Als funktionelle Farbstoffe können auch Farbstoffe eingesetzt werden, die als konventionelle Färbefarbstoffe ungeeignet sind, weil sie u.a. nicht besonders lichtecht sind. Der mögliche Einsatz funktioneller Farbstoffe - wie z.B. der Polymethine - als Sensibilisatoren in der optischen und Elektrophotographie^[3], Laserfarbstoffe^[4], Farbstoffe für optische Speichermedien^[5], Sensoren^[6], in der Medizin^[7] oder in dem relativ modernen Anwendungsbereich der nichtlinearen Optik (NLO)^[8] umreißt das Anwendungspotential dieser Substanzklasse. Die Eigenschaften des einzusetzenden Farbstoffs müssen für eine optimale Anwendbarkeit den jeweiligen Erfordernissen angepaßt sein. Ein Farbstoff kann innerhalb seiner gegebenen Molekülstruktur so funktionalisiert

werden, daß er für die angestrebte Anwendung eingesetzt werden kann. Entscheidend für die Art und Weise solcher gezielten Funktionalisierungen ist die Kenntnis der Struktur-Eigenschaftsbeziehung der jeweiligen Farbstoffe.

1.1. Polymethinfarbstoffe

Von der Vielzahl der organischen Farbstoffklassen, die als funktionelle Farbstoffe eine weite technische Anwendungen finden, ist die Gruppe der Polymethinfarbstoffe eine der wichtigsten. Der Name dieser Farbstoffklasse basiert auf dem charakteristischen Grundgerüst dieser Substanzen, das sich aus einer Aneinanderreihung von Methingruppen ($=CH-$ im engeren Sinn, oder allgemein $=CR-$) zusammensetzt. Die Substituenten R können dabei über weite Bereiche variieren. Polymethinfarbstoffe im engeren Sinn sind nach DÄHNE^[9] substituierte oder unsubstituierte Polyene mit einer ungeraden Anzahl n von Methingruppen (Y) - bei Ausklammern der Radikalpolymethine - zwischen zwei sogenannten Auxochromen, einer Donator- (X) und einer Akzeptorgruppe (X').

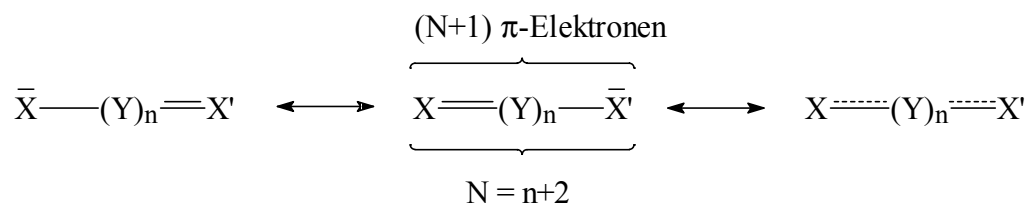


$$n = 1, 3, 5, \dots$$

Die Atomkette $X-Y-X'$ bildet in den Polymethinfarbstoffen den Chromophor. Bei Y muß es sich nicht zwingend um reine CR-Gruppen handeln. Y sowie die Kettenendatome X und X' stehen allgemein für Atome oder Atomgruppen der IV., V. und VI. Hauptgruppe des Periodensystems. Bereits bekannt sind Verbindungen^[10-12] mit $X, X' = C, N, P, O, S$ oder Se und $Y = C, N, P, As$ oder Sb.

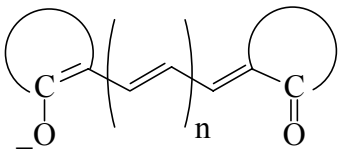
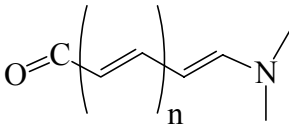
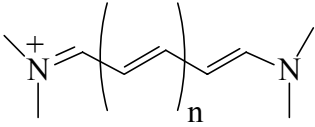
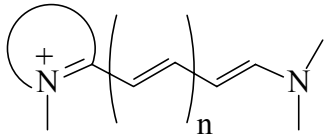
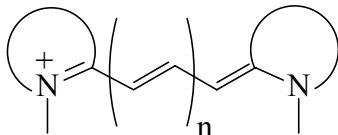
Die Polymethinfarbstoffe weisen bei ihrer ungeraden Kettengliederzahl eine gerade Anzahl an π -Elektronen auf, die gegenüber der Kettengliederzahl entweder um eins erhöht (X, X' sind elektronegativer als Kohlenstoff) oder erniedrigt ist (X, X' sind elektropositiver als Kohlenstoff)^[13]. Aufgrund der enormen Vielfalt an Kombinationsmöglichkeiten von X, X', Y und n sollen in dieser Arbeit nur Verbindungen näher betrachtet werden, die Stickstoff als

Kettenendatome vorweisen. Es handelt sich um Polymethinfarbstoffe, die bei einer Kettengliederzahl N eine π -Elektronenzahl von $N+1$ aufweisen:



Die Polymethinfarbstoffe heben sich also naturgemäß von den Polyenen durch den Charakter ihrer Endgruppen ab. Diese bestimmen die Art der Polymethine. Neben neutralen Polymethinen (Merocyaninen) existieren anionische (anionische Oxonole) und kationische Polymethine (Cyaninfarbstoffe). Die jeweils charakteristischen Strukturen sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tab. 1: Gruppen der Polymethinfarbstoffe^[9, 12, 14].

Polymethinfarbstoffe	Unterklasse	charakteristische Strukturelemente ($n = 0, 1, 2, \dots$)
Oxonole		
Merocyanine		
Cyanine	Strepto-Cyanine	
	Hemi-Cyanine	
	Cyanine	

Die wohl wichtigsten Polymethinfarbstoffe, die Cyanine, unterteilen sich weiterhin in drei Klassen: offenkettige Cyaninfarbstoffe (Strepto-Cyanine), Hemi-Cyaninfarbstoffe und geschlossenkettige Cyaninfarbstoffen (Cyanine). Bei den Strepto-Cyaninfarbstoffen ist kein Kettenatom Mitglied eines heterozyklischen Ringes. Die Hemi-Cyaninfarbstoffe zeichnen sich dadurch aus, daß ein Kettenatom Mitglied eines heterozyklischen Ringes ist. Geschlossenkettige Cyaninfarbstoffe weisen zwei Kettenatome als Glieder heterozyklischer Ringe auf. Letztere Cyaninfarbstoffklasse bezeichnet man als Cyanine im engeren Sinne.

Elementar für das Verstehen der Struktur-Eigenschaftsbeziehung von Cyaninen ist die Eingliederung dieser Farbstoffe in die große Familie der organischen Moleküle mit ausgedehnten π -Systemen. Nach DÄHNE und LEUPOLD^[9b] und DÄHNE^[15] existiert ein sogenannter "idealer Polymethinzustand" mit einem Maximum an π -Delokalisierungsenergie, wenn die Polymethinkette des Farbstoffs aus N Kettengliedern symmetrisch mit $N \pm 1$ π -Elektronen besetzt ist. Im Falle der symmetrischen Cyanine ist diese Anforderung erfüllt. Der ideale Polymethinzustand existiert gleichberechtigt neben den zwei großen Gruppen von organischen Verbindungen mit konjugierten π -Bindungen: den Polyenen und den Aromaten. Ein in der Literatur oft gebrauchtes Schlagwort, die Triadentheorie^[15], nimmt auf diese Tatsache Bezug. In Tabelle 2 sind einige wichtige molekulare Grundzustandseigenschaften dieser drei großen Hauptgruppen konjugierter organischer Verbindungen zusammengefaßt.

Ein Vergleich der typischen Eigenschaften von Polymethinen, Aromaten und Polyenen (Tab. 2) zeigt, daß die Polymethine eine Art Schnittmenge zwischen Aromaten und Polyenen bilden. Sie können aufgrund der alternierenden π -Elektronendichten entlang der Polymethinketten sowohl von Nukleophilen als auch von Elektrophilen angegriffen werden und zeigen im Gegensatz zu den Polyenen, die meist Additionsreaktionen eingehen, analog den Aromaten gewöhnlich Substitutionsreaktionen. Diese Tatsache begründet sich in ihren relativ hohen π -Delokalisierungsenergien. Andererseits macht die in der Polymethinkette existierende identische π -Bindungsordnung (formaler Bindungsgrad = 1.5) eine *cis-trans*-Isomerisierung möglich, wie dies bei den Polyenen beobachtet wird. Die Polymethinkette liegt gewöhnlich in der *all-trans*-Konformation vor. Bei starkem sterischen Einfluß werden jedoch auch abweichende Konformationen beobachtet.

Tab. 2: Wichtige molekulare Eigenschaften der drei Hauptgruppen konjugierter organischer Verbindungen^[15] im Grundzustand. Die linearen Eigenschaften sind hervorgehoben.

Eigenschaften im Grundzustand	Aromaten	Polyene	Polymethine (Cyanine)
π -Bindungsordnungen	identisch	alternierend	identisch
π -Elektronendichten	identisch	identisch	alternierend
Delokalisierungsenergien	groß	gering	mittel
Polarisierbarkeit α	gering	mittel	groß
Lichtabsorption	kurzwellig	mittel	langwellig

Ein Vergleich der in Tabelle 2 hervorgehobenen Eigenschaften - Polarisierbarkeit und Lichtabsorption - macht die Polymethine zu vielversprechenden Kandidaten als aktive Medien in optischen und elektrooptischen Anwendungen, wie beispielsweise in der nichtlinearen Optik (NLO).

1.2. Farbstoffe in der nichtlinearen Optik

Die Einsatzmöglichkeiten organischer Farbstoffe als optische Speichermedien^[5] und in der nichtlinearen Optik^[8] haben große aktuelle Bedeutung. In dem Zeitalter sich rasch weiterentwickelnder Informationstechnologien sind die Möglichkeiten, größere Datenmengen auf einem Träger zu speichern oder immer schnellere Datenübertragungen durch Glasfasern zu verifizieren, von zunehmendem Interesse. Der Vorteil der Verwendung von neuen, mit Licht betriebenen Bauteilen gegenüber den herkömmlichen elektronischen zur schnelleren Datenübertragung - der Übergang von der Elektronik zur Optoelektronik oder Photonik^[16] - beruht auf der großen Photonengeschwindigkeit in Glasfasern im Vergleich zur Elektronengeschwindigkeit in klassischen Kupferleitern.

Für die in dieser Arbeit zu betrachtenden organischen Farbstoffe steht eine mögliche Anwendung als aktives Medium in optischen Bauteilen, z.B. als optische Schaltelemente in der nichtlinearen Optik, im Vordergrund. Die Verwendung organischer Materialien hat gegenüber den bisher verwendeten anorganischen Substanzen Vorteile. Organische Farbstoffe lassen sich kostengünstig und gezielt herstellen. Einsetzbare Farbstoffe haben jedoch den jeweiligen Anforderungen zu genügen; sie müssen "maßgeschneidert" werden. Dieser Gesichtspunkt soll während der durchzuführenden Synthesen und Funktionalisierungen von Verbindungen der Farbstoffklasse der Cyanine und bei den Untersuchungen ihrer Moleküleigenschaften in dieser Arbeit beachtet werden.

1.3. Exkurs in die Grundlagen der nichtlinearen Optik

Für die klassische lineare Optik gelten zwei Prinzipien^[17]:

1. Bei der Transmission von Licht geringer Stärke durch ein transparentes Medium sind verschiedene Lichtwellen unabhängig voneinander, sie breiten sich jeweils ungestört aus (Superpositionsprinzip).
2. Bei der Wechselwirkung der Lichtwellen mit dem Medium erzeugen diese keine neuen Frequenzen (Erhaltung der Frequenzen), die Lichtfrequenzen sind innerhalb und außerhalb des Mediums gleich. Die linearen Größen des Mediums, der Brechungsindex n und der Absorptionskoeffizient α , sind nur abhängig von der Frequenz des eingestrahlt Lichts und nicht von seiner Intensität.

Die Gültigkeit dieses klassischen Ansatzes gilt nicht mehr bei hohen Lichtstärken^[17]. Wenn ein Medium Licht hoher Intensität, üblicherweise 10^2 – 10^6 W/cm² (Laserquellen) ausgesetzt wird und sich seine optischen Eigenschaften dabei ändern, kommt der Begriff der nichtlinearen Optik zum Tragen. Die Wechselwirkung eines elektromagnetischen Feldes E mit dem Medium erzeugt neue Felder mit veränderter Amplitude, Frequenz, Phase oder anderen Ausbreitungscharakteristika^[8a].

Die Voraussetzung für das Entstehen dieser neuen Felder ist die Reaktion des Mediums auf ein äußeres elektrisches Feld, indem es durch Verschiebung von positiven oder negativen Ladungsträgern diesem entgegenwirkt und dadurch eine Polarisierung erfährt. Für Medien, die nichtlinear optische Eigenschaften zeigen sollen, ist daher analog zu den linearen Eigenschaften ein polarisierbares Elektronensystem, d.h. eine hohe Elektronenbeweglichkeit erforderlich. Nur dann ist ein starker durch äußere Felder induzierter Dipol zu erhalten, der für die optische Nichtlinearität erforderlich ist. Neben den σ -Elektronen sind besonders die π -Elektronen organischer Substanzen durch äußere Felder polarisierbar. Es ist daher zu erwarten, daß Moleküle mit großer π -Elektronenzahl hohe linear und nichtlinear optische Effekte zeigen. Vertreter aus der Familie der Polymethine zählen aufgrund ihrer großen Polarisierbarkeiten zu den attraktivsten Verbindungen für Anwendungen in elektrooptischen Bauelementen.

Wird an ein Medium ein äußeres Feld angelegt, so kann in der Regel von einem induzierten Potential gesprochen werden. Für geringe Feldstärken ist dieses ein harmonisches. Die elektrische Feldstärke einer Lichtwelle E und die induzierte Polarisierung P stehen daher in einem linearen Zusammenhang^[17, 18]:

$$P = \epsilon_0 \cdot \chi \cdot E \quad (1)$$

In Gleichung (1) gibt ϵ_0 die elektrische Feldkonstante ($\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ As/Vm) und χ die dimensionslose, frequenzabhängige elektrische Suszeptibilität wieder. E und P sind vektorielle Größen.

Für große elektrische Feldstärken (Laserpulse) verliert die Gleichung (1) der linearen Optik ihre Gültigkeit und die elektrische Suszeptibilität χ wird eine Funktion der Lichtfeldstärke E . Die Polarisierung des Mediums P_{Me} (z.B. Kristalle) läßt sich in einer Potenzreihe entwickeln:

$$P_{Me} = \chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)} \cdot E^2 + \chi^{(3)} \cdot E^3 + \dots \quad (2)$$

Hierin sind $\chi^{(1)}$ die lineare optische Suszeptibilität, $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$ die erste und zweite nicht linear optischen Suszeptibilitäten. $\chi^{(n)}$ sind dabei Tensorkomponenten (n+1)-ter Stufe^[19]. Die lineare optische Suszeptibilität $\chi^{(1)}$ ist über Gleichung (3) mit der Dielektrizitätskonstante ϵ des Materials verbunden:

$$\epsilon = 1 + 4\pi \cdot \chi^{(1)} \quad (3)$$

In dieser Arbeit sollen Untersuchungen an Cyaninen durchgeführt werden, die vorwiegend zentrosymmetrische Moleküle darstellen. Aus Symmetriegründen fallen aufgrund der Polarisationsabhängigkeit $P(-E) = P(+E)$ in zentrosymmetrischen Molekülen alle Terme der Reihenentwicklung (2) mit geraden Exponenten weg^[20]. Da alle Terme mit ungeraden Exponenten jedoch endliche Werte annehmen können und die Terme mit Exponenten größer als drei hier nicht interessieren, kann Gleichung (2) für die in dieser Arbeit zu untersuchenden Cyanine vereinfacht werden:

$$P_{Me} = \chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(3)} \cdot E^3 \quad (4)$$

Streng genommen gelten die Gleichungen (2) und (3) nur für den eindimensionalen Fall. Wird berücksichtigt, daß die Suszeptibilitäten $\chi^{(n)}$ richtungsabhängig sind (gerade in Kristallen), erhält man für die makroskopische Betrachtung einen komplexeren Ausdruck von Gleichung (2)^[21]:

$$P_I = \sum_J \chi_{IJ}^{(1)} \cdot E_J + \sum_{JK} \chi_{IJK}^{(2)} \cdot E_J E_K + \sum_{JKL} \chi_{IJKL}^{(3)} \cdot E_J E_K E_L + \dots \quad (5)$$

Diese Gleichung gibt die entlang der Achse I induzierte Polarisation P_I des Mediums wieder. Die anderen Indizes J , K und L beschreiben die makroskopischen Hauptachsen des Mediums. Diese makroskopische Beschreibung der Polarisation eines Mediums ist für einen Chemiker im Hinblick auf die Synthesen neuartiger oder neu zu funktionalisierender Substanzen zunächst nur von untergeordnetem Interesse. Der synthetische Chemiker denkt primär molekular; die der makroskopischen Gleichung (5) zugrunde liegende Polarisation

der Moleküle nach Gleichung (6) ist daher von vorrangigem Interesse. P_i gibt in Gleichung (6) das entlang der Molekülachse i induzierte Dipolmoment wieder.

$$P_i = \sum_j \alpha_{ij} \cdot E_j + \sum_{jk} \beta_{ijk} \cdot E_j E_k + \sum_{jkl} \gamma_{ijkl} \cdot E_j E_k E_l + \dots \quad (6)$$

Die Indizes j , k und l beziehen sich in dieser Gleichung auf das molekulare Achsensystem. Betrachtet man nun die induzierte Polarisation P nur entlang einer Richtung, so läßt sich Gleichung (6) stark vereinfachen:

$$P = \alpha \cdot E + \beta \cdot E^2 + \gamma \cdot E^3 + \dots \quad (7)$$

In Gleichung (7) ist der erste Term αE die lineare Polarisation, die die Brechung beschreibt, wenn die Feldstärke E einer elektromagnetischen Welle des optischen Frequenzbereichs zuzuordnen ist. Der Koeffizient α gibt im Realteil den Brechungsindex n und im Imaginärteil den Absorptionskoeffizienten des Moleküls für ein Photon wieder. Die Koeffizienten β und γ kennzeichnen die erste und zweite Hyperpolarisierbarkeit des Moleküls. Die skalare Schreibweise ist erlaubt, wenn z.B. eine homogene Lösung von Molekülen vorliegt. Die in Lösung gemessenen Hyperpolarisierbarkeiten sind dann über alle Orientierungen gemittelt, so daß sich die in dieser Arbeit zu betrachtende zweite Hyperpolarisierbarkeit γ wie folgt zusammensetzt^[22]:

$$\gamma = \frac{1}{5} \cdot (\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2\gamma_{xxyy} + 2\gamma_{xxzz} + 2\gamma_{yyzz}) \quad (7)$$

Für Moleküle mit nahezu eindimensionaler π -Elektronendelokalisierung entlang eines Chromophors überwiegt der Term γ_{xxxx} alle anderen um mehr als eine Größenordnung^[23].

Für die Polarisation zentrosymmetrischer Moleküle ergibt sich aus der genäherten Gleichung (4):

$$P = \alpha \cdot E + \gamma \cdot E^3 \quad (8)$$

Die Koeffizienten ungerader Ordnung der "mikroskopischen Gleichung" (7) und die Suszeptibilitäten der "makroskopischen Gleichung" (4) stehen dabei in folgenden Zusammenhängen:

$$\chi^{(1)} = N \cdot \alpha \cdot F(\omega) \quad (9)$$

$$\chi^{(3)} = N \cdot \gamma \cdot F(\omega_1) \cdot F(\omega_2) \cdot F(\omega_3) \cdot F(\omega_4) \quad (10)$$

N gibt darin die Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit wieder und F ist ein lokaler Feldfaktor bei der Frequenz ω . F bestimmt die elektrische Feldstärke am Ort des Moleküls.

Durch Messungen der makroskopischen Suszeptibilität $\chi^{(3)}$ von Farbstofflösungen unterschiedlicher Konzentration kann über Gleichung (10) die mikroskopische zweite Hyperpolarisierbarkeit γ der jeweiligen Farbstoffe bestimmt werden. Gleichung (10) wird beispielsweise bei dem im folgenden Kapitel beschriebenen **DFWM**-Experiment zur Ermittlung der molekularen γ -Werte verwendet.

1.3.1. Gängige Meßverfahren zur Bestimmung von $\chi^{(3)}$ [8b, 19, 24, 25]

Als wichtige Meßverfahren zur Bestimmung der nichtlinear optischen Eigenschaften dritter Ordnung (Suszeptibilitäten $\chi^{(3)}$) eignen sich **EFISHG**-, **THG**-, **DFWM**- und **FWM**-Experimente, die im folgenden kurz beschrieben werden. Weitere Meßverfahren sind bei PRASAD und WILLIAMS^[8b] erläutert.

Im **EFISHG**-Experiment (**E**lectric-**F**ield-**I**nduced-**S**econd-**H**armonic-**G**eneration)^[19] wird eine Lösung des zu untersuchenden Materials, dessen Moleküle durch ein statisches elektrisches Feld (ca. 10 kV) ausgerichtet sind, mit einem Laser bestrahlt. Die verwendete Laserwellenlänge muß dabei in Bezug auf das Material resonanzfrei gewählt werden, d.h. absorbiert das zu untersuchende Material z.B. bei 532 nm, kann eine Laserwellenlänge von 1064 nm für das Experiment nicht benutzt werden. Das erzeugte **EFISHG**-Signal enthält

sowohl Anteile der ersten als auch der zweiten Hyperpolarisierbarkeit, die über Gleichung (11) miteinander verknüpft sind:

$$\gamma^0 = \langle \gamma \rangle + \frac{\mu \cdot \beta_{vec}}{5kT} \quad (11)$$

Die mikroskopische zweite Hyperpolarisierbarkeit der gelösten Moleküle ist gegeben durch γ^0 ; das Produkt $\mu \cdot \beta_{vec}$ gibt das skalare Produkt aus dem Dipolmomentvektor und dem vektoriellen Anteil des ersten Hyperpolarisierbarkeitstensors wieder. $\langle \gamma \rangle$ bildet den skalaren Anteil gemittelter Orientierung des zweiten Hyperpolarisierbarkeitstensors.

Das **THG-Experiment (Third-Harmonic-Generation)**^[19] ist ein Experiment zur Frequenzverdreifachung und liefert die Suszeptibilität $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$. Es ist vom experimentellen Aufbau verglichen mit dem noch zu erörternden **DFWM-Experiment** relativ einfach zu realisieren. Vereinfacht geschildert wird eine Probe des gelösten Materials einem auf sie fokussierten Laserstrahl ausgesetzt. Bei diesem Einstrahlexperiment kann das erzeugte Signal aus dem die Probe verlassenden Strahl selektiv detektiert werden. Es handelt sich um einen kohärenten Prozeß. Nur sehr schnelle Prozesse können erfaßt werden, die in der Probe aus reinen elektronischen Wechselwirkungen resultieren und für die die elektronische Struktur der Moleküle des Materials verantwortlich zeichnet.

Das **DFWM-Experiment (Degenerate-Four-Wave-Mixing)**^[19] - das Experiment entarteter Vierwellenmischung - ist ein Prozeß, bei dem durch die Wechselwirkung dreier Laserstrahlen gleicher Frequenz ω , aber unterschiedlicher Ausbreitungsrichtung ein vierter Strahl (Signalstrahl) mit der Frequenz ω in der Probe erzeugt wird. Das Antwortsignal liefert die Suszeptibilität $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$. Dies entspricht genau der Suszeptibilität, die für das *all-optical-switching* (vgl. Tab. 3) verantwortlich ist. Bei diesem Experiment ist ein direkter Bezug zu einer möglichen Anwendung gegeben. Das **DFWM-Experiment** hat gegenüber den anderen beschriebenen Verfahren den großen Vorteil, daß sich damit auch dynamische Untersuchungen durchführen lassen, die ein Verstehen der in der Probe ablaufenden nichtlinearen Mechanismen unterstützen. Vorsicht ist bei der Auswertung der erhaltenen Ergebnisse des **DFWM-Experiments** geboten, da Resonanzen durch die Anregung von Ein-

und Zwei-Photonen-Zuständen auftreten können, die leicht zu verfälschten Ergebnissen führen. **DFWM**-Messungen einer Probe erfolgen gegen eine Referenz bekannter Suszeptibilität $\chi_{REF}^{(3)}$ und bekanntem Brechungsindex n_{REF}^0 . Nach Gleichung (12)^[8b] läßt sich die Suszeptibilität $\chi_{PRO}^{(3)}$ der Probe bestimmen, wenn zuvor ihr Brechungsindex n_{PRO}^0 ermittelt wurde:

$$\chi_{PRO}^{(3)} = \chi_{REF}^{(3)} \cdot \left(\frac{n_{PRO}^0}{n_{REF}^0} \right)^2 \frac{d_{REF}}{d_{PRO}} \cdot \sqrt{\frac{I_{PRO}}{I_{REF}}} \quad (12)$$

Der Term unter der Quadratwurzel in Gleichung (12) gibt das Intensitätsverhältnis der **DFWM**-Signalstrahlintensitäten von Meßprobe und Referenz an. Der Bruch d_{REF}/d_{PRO} bildet das Verhältnis der Weglänge des Laserstrahls in beiden Medien. Aus der so erhaltenen Suszeptibilität $\chi_{PRO}^{(3)}$ kann über Gleichung (10) auf die zweite Hyperpolarisierbarkeit γ bestimmt werden.

Ein etwas anderes Meßverfahren stellt das **FWM**-Experiment (**Four-Wave-Mixing**)^[24, 25] (Nichtentartete Vier-Wellen-Mischung) dar. Allgemein werden bei diesem Verfahren drei Photonen unterschiedlicher Frequenz in ein Medium eingestrahlt und dabei ein durch nichtlineare Prozesse resultierendes Photon detektiert. Üblicherweise werden die Methoden der kohärenten Anti-Stokes Raman-Streuung - Coherent Anti Stokes Raman Scattering (**CARS**) - sowie der kohärenten Stokes Raman-Streuung - Coherent Stokes Raman Scattering (**CSRS**) - eingesetzt^[25]. Die zweite Hyperpolarisierbarkeit γ ergibt sich nach JOHR et al.^[24] aus Gleichung (13):

$$\gamma(-\omega_3, \omega_1, \omega_1, -\omega_2) = \gamma^{NR} + \sum_R \frac{\gamma^R}{\delta_R + i\Gamma_R} \quad (13)$$

Die detaillierte Beschreibung aller Parameter in Gleichung (13) kann der Literatur^[24] entnommen werden. Angemerkt sei nur, daß ω_1 und ω_2 die Laserfrequenzen darstellen. Wenn $\omega_1 > \omega_2$, liegt eine **CARS**-Bedingung, wenn $\omega_1 < \omega_2$, eine **CSRS**-Bedingung vor. Mit $\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2$ ist die Frequenz des **FWM**-Signals gegeben. Ferner gibt γ^{NR} in Gleichung (13) das Analogon der gemessenen **THG**-Hyperpolarisierbarkeit wieder. Wichtig ist, daß sich γ

in Gleichung (13) aus zwei Termen zusammensetzt, einem nicht Raman-resonanten und einem Raman-resonanten. Nach JOHR et al.^[24] kann für die nichtresonante Hyperpolarisierbarkeit γ^{NR} eine Näherung für den statischen Fall ($\omega \rightarrow 0$, "Finite-Field") vorgenommen werden, so daß erzielte Meßergebnisse mit der **FWM**-Methode mit Ergebnissen anderer Meßverfahren verglichen werden können:

$$\gamma_{STAT} = \gamma'_{STAT} + \gamma''_{STAT} \quad (14)$$

In Gleichung (14) ist der zweite Term stets positiv und gibt ausschließlich den Zwei-Photonen-Beitrag zur zweiten Hyperpolarisierbarkeit wieder. Der erste Term kann negativ oder positiv sein. Er setzt sich anteilig aus einem negativen Ein-Photonen-Beitrag und einem positiven Zwei-Photonen-Beitrag zusammen. Mit dem **FWM**-Experiment lassen sich ähnlich dem **THG**-Experiment selektiv schnelle Nichtlinearitäten detektieren.

Messungen zur Bestimmung der zweiten Hyperpolarisierbarkeiten γ - bzw. der makroskopische Suszeptibilitäten $\chi^{(3)}$ - von in dieser Arbeit hergestellten Cyaninfarbstoffen wurden von externen Gruppen mit **THG**-, **DFWM**- und **FWM**-Experimenten durchgeführt.

1.3.2. Zusammenhang zwischen γ und Molekülstrukturparametern, zwei empirisch begründete Modelle

Die Bindungen zwischen den Atomen in organischen konjugierten Systemen bestehen aus σ - und π -Bindungen. In einem äußeren Feld tragen somit beide Bindungsarten zur Hyperpolarisierbarkeit γ bei:

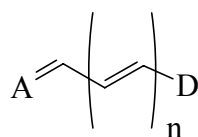
$$\gamma = \gamma_{\sigma} + \gamma_{\pi} \quad (15)$$

Die Beiträge der σ -Bindungen sind nur lokalen Anregungen zuzuordnen und für γ vernachlässigbar klein^[26]. Die π -Bindungselektronen hingegen erfahren (vgl. Abschnitt 1.3.1.) in einem äußeren Feld eine Anregung. Mit der Anregung der π -Elektronen ändert sich ihre gesamte Verteilung im Molekül, primär natürlich im Chromophor. Die Sonderstellung der Cyaninfarbstoffe gegenüber den Aromaten und den Polyenen beruht auf der leichten elektronischen Anregbarkeit (vgl. Tab.2). Die eine durch Anregung hervorgerufene Verlagerung der π -Elektronendichte im Molekül - im Cyaninchromophor tritt eine Inversion der Elektronendichten an den Kettenatomen ein^[15] - hat einen sehr großen Einfluß auf γ_π . Wie Untersuchungen an offenkettigen Strepto-Cyaninen zeigten, besteht eine Abhängigkeit $\gamma_\pi \sim -N^8$ ^[24], während für einfache Polyene eine Abhängigkeit $\gamma_\pi \sim N^4$ besteht^[27]. N ist hierbei die Anzahl von π -Elektronen im Chromophor.

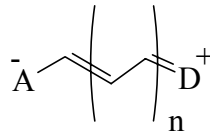
Dieser vergleichsweise hohe γ_π -Beitrag in Cyaninfarbstoffen ist in der großen π -Delokalisierung in den Cyaninchromophoren begründet.

Fundamentale Untersuchungen durch Rechnungen von MARDER et al.^[28], MEYERS et al.^[29] sowie GORMAN und MARDER^[30] über den Zusammenhang von Molekülstruktur und (nicht)linearer Polarisierbarkeit zeigten, daß Moleküle mit hoher linearer Polarisierbarkeit α ebenfalls eine hohe zweite Hyperpolarisierbarkeit γ aufweisen (Abb. 1). Nach den Autoren gibt es ein elementares Kriterium ob ein Molekül hohe α , β und oder γ -Werte besitzt: die Bindungslängenalternanz (BLA). Sie ist definiert als die Differenz alternierender C—C-Einfach- und C=C-Doppelbindungslängen in einem π -System^[31] (maximale Bindungslängendifferenz von Einfach- und Doppelbindungen nach Definition ± 0.09 Å). Es existieren daher für die BLA bei geeigneten Donatoren D und Akzeptoren A drei Grenzfälle von polyenartigen Verbindungen:

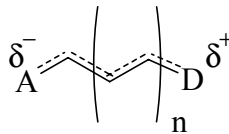
1. ideale neutrale Polyene, **Typ A**, mit großer negativer BLA (Polyen-Limit, BLA = -0.09 Å)



2. zwitterionische Polyene, **Typ B**, mit großer positiver BLA (Zwitterionen-Limit, BLA = +0.09 Å)



3. ausgeglichene Bindungsverhältnisse, **Typ C**, mit einer BLA von Null (Cyanin-Limit)



Der **Typ A** liegt vor, wenn keine oder kaum Wechselwirkungen zwischen dem Donator D und dem Akzeptor A vorliegen (z.B. bei sehr schwachen Donatoren und Akzeptoren). Beispiolverbindungen der **Typen B** und **C** sind bereits in Tab. 1 als Merocyanine bzw. Cyanine erwähnt.

Die Berechnungen zur Abhängigkeit der molekularen Polarisierbarkeit α , der ersten Hyperpolarisierbarkeit β und der zweiten Hyperpolarisierbarkeit γ von der BLA und der Kettenlänge n sind von MARDER et al. als AM1 ("Austin Model 1") Finite-Field-Rechnungen (MOPAC-Paket) derart durchgeführt worden, daß ein Merocyanin (s. Tab. 1 mit $n = 3$) zwischen zwei positiven und negativen Punktladungen eingebettet wurde und durch Erhöhen oder Vermindern der Punktladungsabstände zum Merocyanin die Bindungslängenalternanz eingestellt wurde.

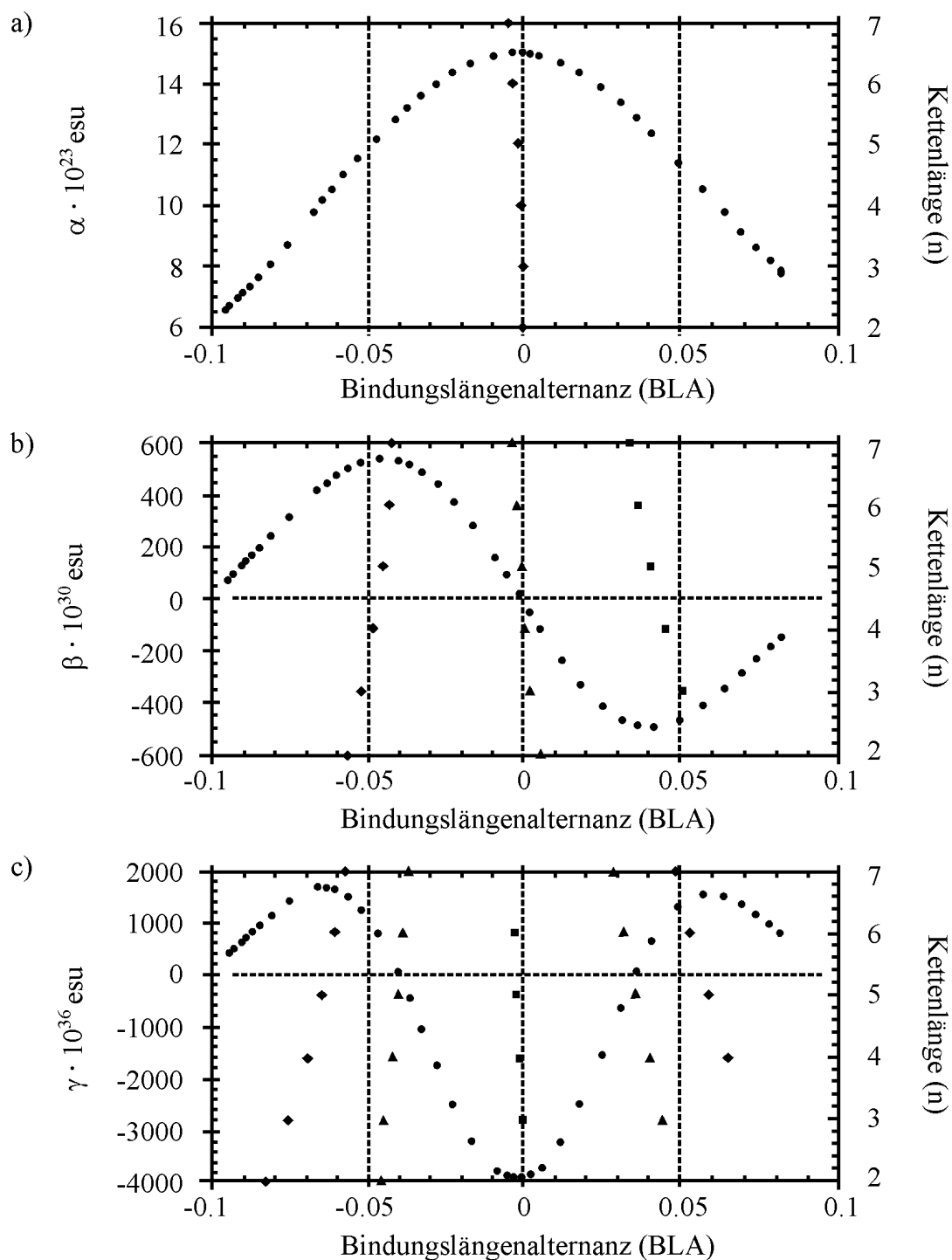


Abb. 1: Der Zusammenhang zwischen molekularer Polarisierbarkeit α , der ersten Hyperpolarisierbarkeit β und der zweiten Hyperpolarisierbarkeit γ des Polyens $\text{OHC}-(\text{CH}=\text{CH})_5-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (•) von der BLA - a)-c) - nach GORMAN und MARDER^[30]. BLA-Werte für die Maximalwerte (♦), die Minimalwerte (▪) sowie die Nulldurchgänge (▲) von α , β und γ bei gegebener Kettenlänge n .

Die in Abb. 1 für die lineare Polarisierbarkeit α sowie für die Hyperpolarisierbarkeiten β und γ verwendete Einheit esu (electrostatic units), ist eine in der nichtlinearen Optik gebräuchliche Einheit. Hinzuweisen ist auf die Größenordnungsunterschiede von α , β und γ . Aus Abb. 1 ersieht man, daß hohe α - und γ -Werte ($|\gamma|$) eine Bindungslängenalternanz (BLA) von Null voraussetzen. Cyaninfarbstoffe bieten diesen Vorzug. Eine BLA von Null wird daher auch als Cyanin-Limit bezeichnet. Für die in Abb. 1 ebenfalls dargestellte Abhängigkeit der ersten Hyperpolarisierbarkeit β von der BLA existieren ebenfalls optimale Parameter. Näherungsweise sollte die BLA hier Werte um $\pm 0.04 \text{ \AA}$ annehmen, um hohe β -Werte ($|\beta|$) des jeweiligen Moleküls erreichen zu können.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen von GORMAN und MARDER^[30] führte zu der Erkenntnis, daß zur Optimierung der linearen und nichtlinearen Polarisierbarkeiten eines Moleküls neben der Beachtung der Kettenlängenabhängigkeit von γ die Donatoren und Akzeptoren "zueinander passen müssen". Die Molekülstruktur muß im Hinblick auf eine jeweils optimierte BLA "maßgeschneidert" werden.

Das große negative Maximum von γ für eine BLA von Null - c) in Abb. 1 - ist typisch für die Cyaninfarbstoffe. Die beiden positiven Maxima der γ -Kurve liegen jeweils einer BLA zugrunde, die im wesentlichen von den Grenzstrukturen **Typ A** oder **Typ B** bestimmt werden, deren π -System zum Teil lokalisiert vorliegt. Nur delokalisierte π -Systeme sollten daher diese großen negativen γ -Werte zeigen. γ ist begrenzt durch die effektive Konjugationslänge L , die die Begrenzung der π -Elektronendelokalisierung angibt. Nach BUBECK^[32] besteht folgender Zusammenhang:

$$\gamma \sim L^{3.5-5} \quad (16)$$

Die Theorie (Sum-Over-States Kalkulation, SOS)^[19] liefert sowohl positive als auch negative γ -Werte; für Polyene dominiert der positive Anteil und für Cyanine der negative Anteil der einzelnen γ -Wert Beiträge. BRÉDAS et al.^[19] begründen dieses durch die niedrige erste Anregungsenergie bei Cyaninen, also ebenfalls durch die leichte Delokalisierung des π -Systems. Der Wert von γ nimmt zwar formal ab (wird negativ), aber der Absolutwert nimmt zu.

Ein Vorteil der Moleküle mit negativen γ -Werten muß erwähnt werden: Sie wirken selbstdefokussierend. Nach BRÉDAS et al.^[19] ist beim Bestrahlen mit Laserlicht die

Intensitätsabhängigkeit des Brechungsindex des Mediums $n(\lambda)$ durch Gleichung (17) gegeben:

$$n(\lambda) = n_0(\lambda) + n_2(\lambda) \cdot I \quad (17)$$

Darin ist n_0 der lineare Brechungsindex der Probe, n_2 der nichtlineare Brechungsindex und I die Intensität der eingestrahlten Welle. Handelt es sich bei n_0 um den Realteil des linearen Brechungsindex, so haben n_2 und $\chi^{(3)}$ gleiche Vorzeichen^[19]. Bei positivem n_2 ist das Medium selbstfokussierend; es agiert als eine Art Konvexlinse. Das Resultat ist eine thermische Belastung im Medium. Medien mit negativen n_2 wirken selbstdefokussierend. Sie agieren als Konkavlinse, die das Licht zerstreut und somit die thermische Belastung im Medium in Grenzen hält. Es muß noch angemerkt werden, daß das Phänomen der "selbstinduzierten Linsen" ebenfalls als ein Meßverfahren zur Bestimmung von $\chi^{(3)}$ angewendet werden kann^[8b], in Kapitel 1.3.1 aber nicht beschrieben wurde.

Für die erste Hyperpolarisierbarkeit β existiert seit langem eine theoretische Beschreibung (LEVINE^[33] 1976, sowie OUDAR und CHEMLA^[34] 1977), nach der sich der Wert für β additiv aus zwei Termen zusammensetzt:

$$\beta = \beta_{CT} + \beta_{add} \quad (18)$$

β läßt sich folglich durch einen Charge-Transfer-Term (β_{CT}) und einen β -Wert (β_{add}), der die durch Substituenten verursachte induzierte Ladungsasymmetrie im Molekül wiedergibt, beschreiben. Ein für dieses "Zweiniveaumodell" (Two-Level-Model)^[33] analoges, zur theoretischen Beschreibung von γ nutzbares "Dreineiveaumodell" (Three-Level-Model) stellten DIRK et al.^[35] 1992 für *all-trans* Polymethine auf:

$$\gamma = \gamma_c + \gamma_n + \gamma_p \quad (19)$$

Nach DIRK et al.^[35] setzt sich die zweite Hyperpolarisierbarkeit γ additiv aus drei Termen zusammen. Der erste Term ist proportional dem Quadrat der integrierten gemessenen Absorption (γ_c), der zweite Term gibt die Änderung der Dipolmomente bei Anregung der

Moleküle wieder (γ_n) und der dritte den nichtlinearen Effekt der Zwei-Photonen-Absorption (γ_{tp}). Der γ_n -Term ist für die beiden positiven Maxima der γ -Kurve in Abb. 1, Seite 16, verantwortlich und kann für symmetrische Cyaninfarbstoffe vernachlässigt werden. Gleichung (19) reduziert sich somit auf die für symmetrische Moleküle charakteristischen Einflußgrößen auf γ .

$$\gamma = \gamma_c + \gamma_{tp} \quad (20)$$

Der oben erwähnte Zusammenhang von γ_c und dem Quadrat der integrierten gemessenen Absorption besteht nach DIRK et al.^[35] wie folgt:

$$\gamma_c \sim -\mu_{01}^4 \quad (21)$$

In Gleichung (21) steht μ_{01} für das Übergangsdipolmoment beim Übergang eines Elektrons vom Grundzustand S_0 in den ersten angeregten Zustand S_1 (Einphotonen-Prozeß). Das Übergangsdipolmoment wiederum ist mit der integrierten Absorptionsbande des energetisch niedrigsten Übergangs über Gleichung (22) verknüpft:

$$\mu_{01}^2 \sim \frac{A}{E_{01}} \quad (22)$$

A gibt dabei die Fläche unter der Absorptionsbande und E_{01} die Energiedifferenz des S_1 und S_0 Zustands wieder.

Der zweite Term, γ_{tp} , in Gleichung (20), der die Zwei-Photonen-Absorption berücksichtigt, steht mit den Übergangsdipolmoment μ_{01} ($S_0 \rightarrow S_1$) und μ_{12} ($S_1 \rightarrow S_2$) in folgendem Zusammenhang:

$$\gamma_{tp} \sim \mu_{01}^2 \cdot \mu_{12}^2 \quad (23)$$

Da γ_c und γ_{tp} entgegengesetzte Vorzeichen besitzen, enthalten die Gleichungen (20)–(23) zwei entscheidende Aussagen:

1. Bei zentrosymmetrischen Molekülen mit vernachlässigbaren Zwei-Photonen-Übergängen ($\gamma_{tp} = \text{klein}$) ist die gesamte zweite Hyperpolarisierbarkeit γ negativ.
2. Die gesamte zweite Hyperpolarisierbarkeit γ wird positiv, wenn zentrosymmetrische Moleküle starke Zwei-Photonen-Übergänge zeigen ($\gamma_{tp} = \text{groß}$), weil gleichzeitig auch γ_c weniger stark negativ wird.

Beide Modelle, das Modell der BLA und das "Dreineiveaumodell", zeigen gute Übereinstimmungen in ihren Ergebnissen. Als Materialien mit hohen γ -Werten werden jeweils Cyanine favorisiert.

1.3.3. Berechnungen linearer und nichtlinearer Größen

Vor Beginn der Synthesen eines bestimmten Moleküls oder der Arbeit mit einer bestimmten Verbindungsklasse macht man sich im allgemeinen die Verwendung von Rechenprogrammen zur Vorhersage möglicher gewünschter Moleküleigenschaften zunutze. Solche Eigenschaften können z.B. die Molekülkonfiguration oder -konformation oder aber π -Elektronendichten bestimmter Kohlenstoffatome sein. Der Verlauf von chemischen Reaktionen läßt sich durch solche Informationen leichter abschätzen. Vom materialwissenschaftlichen Standpunkt sind solche Rechenprogramme zu verwenden, die zusätzlich tendenzielle Daten über linear und/oder nichtlinear optische Eigenschaften liefern. Wünschenswert sind vor allem Rechenprogramme, die für das jeweils zu lösende Problem die richtige Parameterisierung aufweisen sowie schnell - d.h. auch kostengünstig - mit großer Genauigkeit Vorhersagen liefern. Oft ist es so, daß sich bei der Berechnung einer Verbindungsklasse zunächst einmal mit einigen einzugebenden Parametern an sinnvolle Rechenergebnisse herangetastet werden muß. Die Güte des Rechenresultats hängt entscheidend von der Richtigkeit der eingegebenen Struktur ab. Informationen über die Konstitution eines synthetisierten Moleküls liegen dem Chemiker über die durchgeführte

Charakterisierung (z.B. NMR-, IR-Spektren) vor und sind für die in den Rechner einzugebende Molekülstruktur zu gebrauchen. Über die räumliche Anordnung bestimmter Gruppen oder Reste innerhalb eines Moleküls kann entweder die Berechnung oder besser noch eine Röntgenstrukturanalyse Aufschluß geben. Sind die Verbindungen nicht bekannt, muß sich der Chemiker bei der Struktureingabe auf seine Rechenerfahrungen und seinen intuitiven Blick für die richtige Struktur verlassen. Zu beachten ist bei der Auswertung von Rechenergebnissen, daß die Kalkulation von Molekülgeometrien in der Regel ohne Wechselwirkungen der Moleküle untereinander oder mit der Umgebung, d.h. in der Gasphase, stattfinden.

1.3.3.1. Auswahl von Rechenmethoden

Rechenprogramme können in sogenannte *Kraftfeld*- und *quantenmechanische* Methoden klassifiziert werden^[36]. *Kraftfeldmethoden* (z.B. MM2, MM3) werden in der Regel zur Strukturvoroptimierung eingesetzt. Sie liefern zwar relativ schnell Rechenergebnisse, berücksichtigen jedoch kaum intramolekulare π -Elektronenwechselwirkungen. Die so ermittelten Molekülgeometrien werden meist als sogenannte Eingabefiles für die *quantenmechanische* Methoden eingesetzt. Diese lassen sich in *ab initio* und *semiempirische* Rechenverfahren einteilen. Die *ab initio* Verfahren sind besonders rechenintensiv und entfallen daher häufig für routinemäßige Berechnungen, zumal sie auch im Vergleich zu den *semiempirischen* Verfahren nicht unbedingt bessere Ergebnisse liefern^[37]. Die *semiempirischen* Verfahren liefern in der Regel ausreichende und vor allem wesentlich schneller Ergebnisse. Viele *semiempirische* Verfahren wurden oder werden erfolgreich eingesetzt^[36] und weiterentwickelt. Sie fußen meist auf einem "Grundverfahren" und unterscheiden sich nur in ihrer Parameterisierung^[36]. Ein gutes Beispiel hierfür bildet die Gruppe MNDO/AM1^[38]/PM3^[39], in der das theoretische Modell MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap) als "Grundverfahren" durch andere Parameter (AM1, PM3) weiterentwickelt und für entsprechende Problemstellungen angepaßt werden kann. Für den Anwender stehen solche Modelle in Programmpaketen wie z.B. MOPAC^[40], VAMPC^[41], HYPERCHEM^[42] oder CERIUS²^[43], in die sie implementiert sind, zur Verfügung. Letzteres beinhaltet gar ganze Programmpakete, wie z.B. MOPAC, als Unterprogramme. Während die

ersten drei Pakete für nicht zu große Moleküle auch als PC-Versionen lauffähig sind, benötigt CERIU² das UNIX-Betriebssystem. Das VAMPC MO-Package für PC-Anwendungen basiert auf den Programmpaketen MOPAC und AMPAC^[44], hat aber den Vorteil, daß bei diesem Programm die Molekülgeometrie strikt nach der "Eigenvektor Following" (EF) Routine optimiert wird, was zu einer erheblichen Reduzierung der Rechenzeiten führt und den Einsatz dieses Programms als PC-Version auch für Moleküle bis zu einer Größe von 75 sogenannter Schweratome (größer als Wasserstoff) ermöglicht.

Ein weiteres bekanntes Rechenverfahren, daß für Farbstoffchemiker von großem Nutzen ist, ist das PPP-Verfahren (*Pariser-Parr-Pople-Verfahren*). Es berücksichtigt ausschließlich die π -Elektronen eines Moleküls. Eine mit dem PPP-Verfahren zu berechnende Molekülstruktur sollte zuvor mit Programmen wie MOPAC oder VAMPC optimiert werden.

1.3.3.2. Linear und nichtlinear optische Rechenmethoden zur Vorhersage linear und nichtlinear optischer Eigenschaften

Mit MOPAC^[40] lassen sich die erste und zweite Hyperpolarisierbarkeit (β und γ), mit dem verwendeten Programmpaket VAMPC das lineare Absorptionsverhalten und die erste Hyperpolarisierbarkeit β von Molekülen berechnen. Das PPP-Verfahren liefert ebenfalls Ergebnisse zum molekularen Absorptionsverhalten.

Die Berechnung linear und/oder nichtlinear optischer Eigenschaften von Molekülen mit obigen Programmpaketen muß, je nach Ansatz und Möglichkeiten des verwendeten Programms, eingeteilt werden in lineare und nichtlineare Methoden. Die linearen Methoden, wie beispielsweise die Konfigurationswechselwirkung **CI** (Configuration Interaction), die sich mit VAMPC durchführen läßt, oder das **PPP**-Verfahren liefern theoretische Werte der Absorptionsmaxima λ_{\max} . Die nichtlinearen Methoden zur Berechnung von Hyperpolarisierbarkeiten werden unterschieden nach der sogenannte **FF**-Methode (Finite-Field-Methode), die die Wechselwirkung zwischen der elektronischen Molekülstruktur und einem externen statischen Feld beschreibt (MOPAC-Paket), und der **SOS**-Methode (Sum-Over-States), bei der die Hyperpolarisierbarkeiten als Summe über alle durch ein Störfeld angeregten Elektronenzustände beschrieben werden (VAMPC-Paket).

Berechnungen von Absorptionseigenschaften unterschiedlicher Chromophore nach der **PPP**-Verfahren^[45] und von Hyperpolarisierbarkeiten nach der **FF**-Methode^[46] finden sich in der Literatur. Für Berechnungen, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden, findet sich eine genaue Beschreibung der verwendeten Parameter und "Keywords" zu Beginn des Kapitels 4.

1.3.4. Anwendungen für nichtlinear optische Effekte dritter Ordnung

Von größtem Interesse sind neuartig entwickelte Materialsysteme mit hoher nichtlinearer Aktivität dritter Ordnung, wenn sie für eine technische Anwendung von Bedeutung sein können. In Tab. 3 sind einige mögliche Effekte und Anwendungen der Suszeptibilität $\chi^{(3)}$ aufgelistet. Das Bestreben einer anwendungsorientierten Forschung der organischen Chemie liegt darin, mit organischen Materialien die Voraussetzung zu schaffen, diese technischen Anwendungen zu verifizieren.

Tab. 3: Beispiele nichtlinear optischer Effekte dritter Ordnung, das Frequenzargument der jeweiligen Suszeptibilität $\chi^{(3)}$ und mögliche Anwendungen^[8a].

Frequenzargumente der Suszeptibilität $\chi^{(3)}$	Effekt	Anwendung
$(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$	Frequenzverdreifung (THG)	Erzeugung von UV-Licht
$(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$	Wechselstrom-Kerr-Effekt	optische Transistoren, Echtzeit-Holographie
$(-\omega_0; \omega_a, \omega_b - \omega_b)$	Wechselstrom-Kerr-Effekt	optische Hochgeschwindigkeitsschalter
$(-\omega; \omega, 0, 0)$	quadratischer elektrooptischer Effekt	veränderliche Phasenverschiebung, Flüssigkristallanzeigen
$(0; 0, 0, 0)$	dielektrische Sättigung, optische Gleichrichtung zweiter Ordnung	Polung

2. Problemstellung und Lösungsansatz

Idealerweise besitzt die Polymethinkette symmetrischer Cyanine eine Bindungslängenalternanz - identische Bindungsordnung - von Null (vgl. Kapitel 1.). Es resultieren dadurch meist eine hohe molekulare Polarisierbarkeit α (linear optischer Effekt, optischer Effekt 1. Ordnung) und eine hohe molekulare Hyperpolarisierbarkeit zweiter Ordnung γ (nichtlinear optischer Effekt, optischer Effekt 3. Ordnung).

Die Entwicklung neuartig substituierter Cyaninfarbstoffe mit bekanntem Basischromophor (das organische Kation) und die Untersuchung ihrer linear und kubisch nichtlinear optischen Eigenschaften - d.h. die Deutung der Struktur-Eigenschaftsbeziehung - ist das Ziel dieser Arbeit. Der mögliche Einsatz funktionalisierter Cyanine als optische Materialien 1. Ordnung - z.B. Laserfarbstoffe^[47] oder Sensibilisatoren in der optischen und Elektrophotographie^[3] - und als optische Materialien 3. Ordnung - z.B. optische Schalter^[48] oder die Umwandlung von sichtbarem Licht in den UV-Bereich (Frequenzverdreifung) - war dabei die Motivation. Wegen ihrer vielfältigen Substitutionsmöglichkeiten wurden geschlossenkettige Cyanine mit Indolin- (Indo-, Indocarbo- und Indodicarbocyanine) **I** und Benzothiazolendgruppen (Thia-, Thiacarbo- und Thiadicarbocyanine) **II** sowie ein unsymmetrisches Monomethin mit Benzothiazol- und Indolinendgruppen (Indothiacyanin) **III** als Modellverbindungen gewählt (Abb. 2).

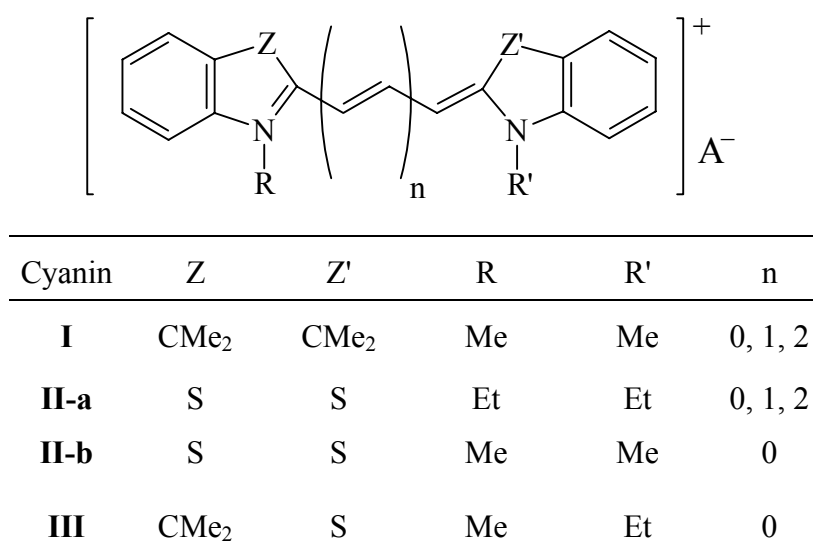


Abb. 2: Allgemeine Struktur und Zusammenstellung der für diese Arbeit ausgewählten Cyaningrundkörper (n = mögliche Anzahl der Vinyleinheiten, A = Anion).

Aufgrund ihrer allgemein guten Löslichkeit wurden die Cyanine der Indolreihe vorrangig als Modellverbindungen gewählt.

2.1. Substitutionsmuster und Art der Substituenten

Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften 1. und 3. Ordnung bei vorgegebenem Cyaningrundkörper bieten sich zu beobachtende Effekte an, die bei Variationen folgender Strukturparameter von Cyaninen auftreten (Abb. 3):

- ⇒ Substituenten X an der Methinkette
- ⇒ Substituenten X^1 und X^2 an den Endgruppen
- ⇒ Heteroatome X^3 in der Methinkette (Substitution methinischer Kohlenstoffe durch N, P, As oder Sb)

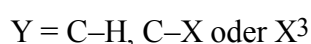
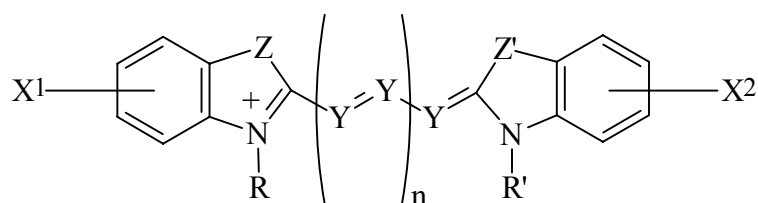
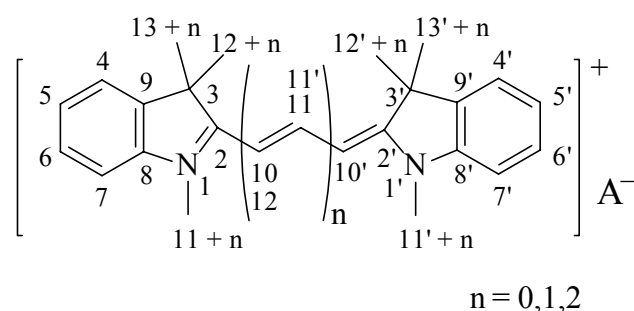


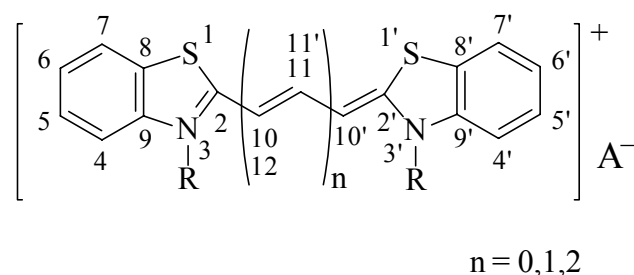
Abb. 3: Allgemeine Cyaninstruktur und Strukturparameter der Substitutionsmöglichkeiten an Cyaninen mit gegebenem Z, Z', R, R' und Vinyleinheiten n.

Cyanine mit Halogenen und mit π -Systemen als Substituenten X, X^1 und X^2 wurden vorrangig als Untersuchungsobjekte angestrebt. Ein kleiner Teil der synthetischen Bemühungen entfiel auf die Substitution von C-H durch X^3 in der Methinkette. Insbesondere die Anknüpfung von π -Systemen an Cyanine und deren Wechselwirkung mit dem Cyaninchromophor war von großem Interesse und bildet daher auch den Hauptteil dieser Arbeit.

Den stärksten Einfluß auf den Cyaninchromophor sollte man durch Substitution der Methinkette oder durch Austausch von Methingruppen durch heteroelementhaltige Einheiten erreichen. Da mit wachsender Kettenlänge neben der zunehmenden längstwelligeren Absorption der Cyanine auch die Polymethinkette immer labiler wird, erfolgt schon im Vorfeld eine Begrenzung bei den zu untersuchenden Cyaninen auf fünf Methineinheiten (Pentamethine, $n = 2$). Eine Manipulation des chromophoren Systems über die Endgruppen ist an Ringpositionen zu erwarten, die eine Konjugation mit dem Chromophor erlauben. Dafür kommen die zum heterozyklischen Stickstoff ortho- und *para*-ständigen Ringpositionen in Frage. Nach der in dieser Arbeit verwendeten, von den IUPAC-Regeln abweichenden, Nomenklatur, stellen bei den Cyaninen mit Indolinendgruppen **I** die Atome C-5 und C-7 und bei den Benzothiazolendgruppen **II** die Atome C-4 und C-6 (Abb. 4) die entsprechenden Ringpositionen dar. Für Vertreter mit gemischten Endgruppen wird die Numerierung der Indolinendgruppe auch für den anderen Heterozyklus übernommen (nicht abgebildeter Typ **III**).



I



II

Abb. 4: Numerierung der Zentren in den Cyaninen der Indolreihe (**I**) und der Benzothiazolreihe (**II**). Für $n = 0$ wird C-10' zu C-10. Die Positionen C-11' und C-12 geben die C-Atome wieder, die beim formalen Einfügen einer zusätzlichen Vinyleinheit ($n = 2$) in die hier abgebildete Methinkette mit drei Methinbrücken hinzukommen.

Um die enorme Vielfalt an möglichen Substitutionen etwas einzuengen und um mögliche sterische Probleme auszuschließen, diente in dieser Arbeit lediglich die jeweils *para*-ständige Position zum heterozyklischen Stickstoff als möglicher Substitutionsort (C-5 bei den Indolin-Cyaninen **I** und die Positionen C-6 bei den Benzothiazol-Cyaninen **II**).

Eine Untersuchung der Substituenteneinflüsse an oder in der Methinkette wird ausschließlich für die mittlere Kettenposition, der sogenannten *meso*-Position, vorgenommen. Diese Position hat bei den Indocyaninen die Nummer 10 ($n = 0$), bei den Trimethin-Cyaninen die Nummer 11 ($n = 1$) und bei den Pentamethin-Cyaninen die Nummer 12 ($n = 2$) (Abb. 4). Betrachtet wird in einem kurzen Abschnitt der Ersatz der *meso*-ständigen Methingruppe gegen Stickstoff als elektronegativeren Substituenten gegenüber Kohlenstoff. Die hergestellten Vertreter dieser Verbindungsklasse, genannt *Aza*-Cyanine, sind nicht alle neu^[49–52], liefern aber für Untersuchungen linear und/oder nichtlinear optischer Eigenschaften hochinteressante Materialien.

Eine weitere, sich aus den obigen Überlegungen ergebende Konsequenz der zu betrachtenden Wechselwirkung von Cyaninfarbstoffen mit π -Systemen ist die Wechselwirkung von Cyaninen untereinander. Dies sollte durch eine konjugationsfähige Verknüpfung zweier oder mehrerer Cyanine über π -Brücken zu realisieren sein. Die Dimerisierung von Cyaninen ist schon länger bekannt. KIPRIANOV^[53] untersuchte bereits 1971 optische Phänomene von verbrückten Cyaninen. Bei den konjugativ oder nicht konjugativ verbrückten Cyaninfarbstoffen handelt es sich unter anderem um dimere Trimethin-Cyanine, die beispielsweise aus jeweils einer zentralen starren "Bis-Endgruppe" der Form **IV**, **V** und **VI** und einer Indolinendgruppe aufgebaut werden (Abb. 5).

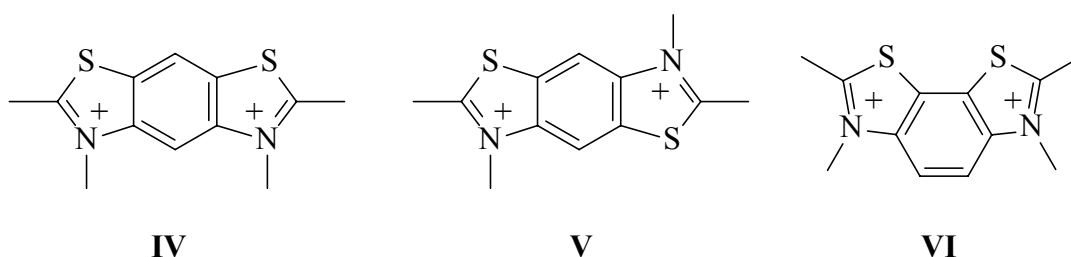


Abb. 5: Eine nicht konjugationsfähige (**IV**) und konjugationsfähige (**V**, **VI**) starre "Bis-Endgruppen" (KIPRIANOV^[53]).

KIPRIANOV erhielt bei seinen Untersuchungen interessante Ergebnisse über die Abhängigkeit der Absorptionsbandenlagen vom Winkel der Teilchromophore zueinander. In **VI** bilden die Teilchromophore einen Winkel von 80° , in **V** einen von 180° aus. Es wurde gefunden, daß das längstwellige Absorptionsmaximum in **VI** bei kürzeren Wellenlängen liegt und deutlich weniger intensiv ausgeprägt ist als in **V**.

Auch die neuere Literatur beschäftigt sich noch mit der Geometrieabhängigkeit der Absorptionseigenschaften dimerer Cyaninfarbstoffe. CHIBISOV et al.^[54] analysierten die Abhängigkeiten der Absorptions- und Emissionseigenschaften von *N*-alkylverbrückten dimeren Trimethin-Cyaninen mit Indolin- und Benzothiazolendgruppen von der Länge der kovalenten Brücke (Abb. 6). Die Dimeren werden in der zitierten Arbeit als die einfachsten Assoziate bei der Bildung von Cyanin-Aggregaten betrachtet und dahingehend untersucht. Letztere Art der Cyaninverbrückung soll in dieser Arbeit nicht betrachtet werden.

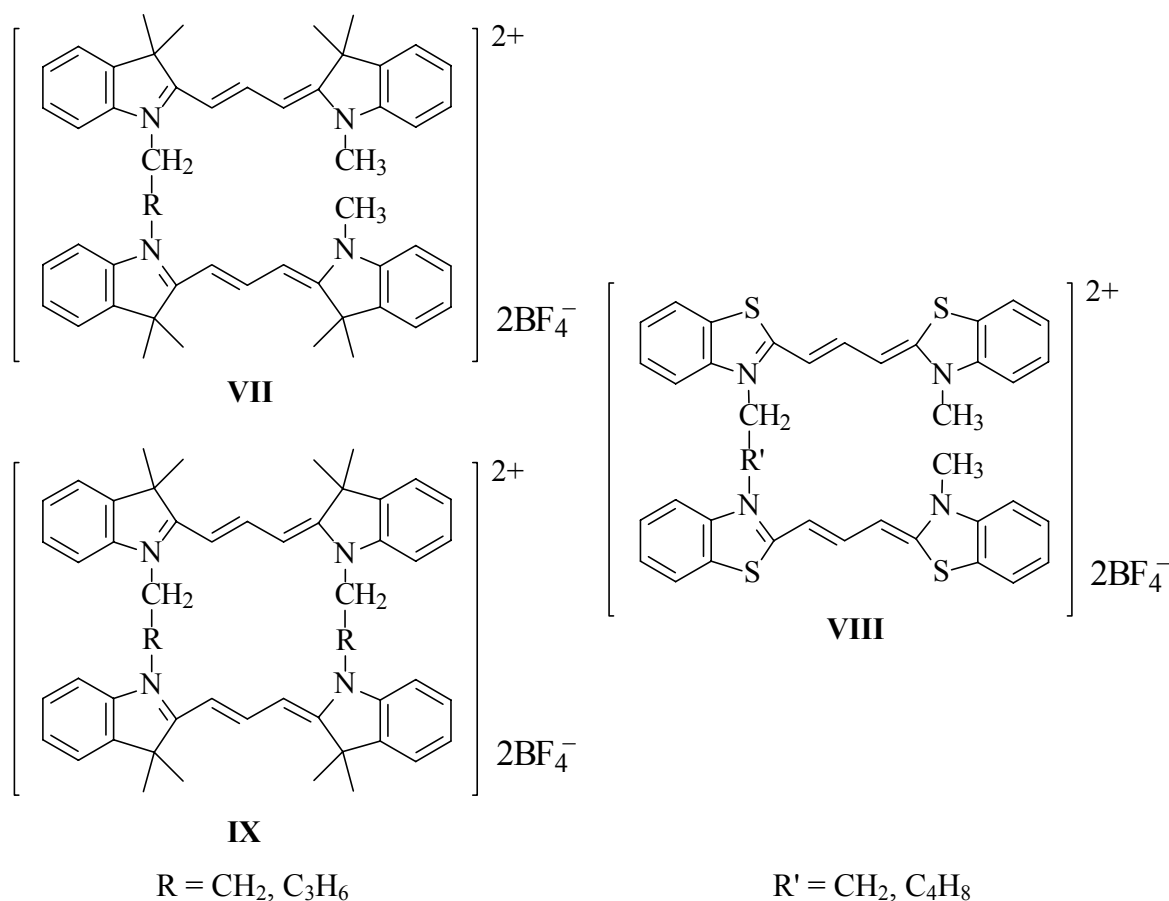


Abb. 6: Dimere nicht konjugationsfähige, kovalent verbrückte Trimethin-Cyanine (CHIBISOV et al.^[54]).

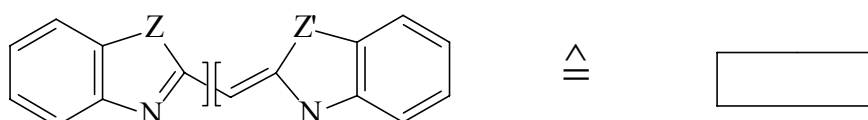
Eine genaue Betrachtung von oligomeren konjugationsfähigen Cyaninen mit einer Variation der π -Brücken und der Polymethinkettenlänge erscheint dagegen im Hinblick auf die linear und nichtlinear optischen Eigenschaften interessant zu sein und soll einen größeren Teil dieser Arbeit einnehmen.

Für die Darstellung funktionalisierter Cyaninfarbstoffe ist der "Zeitpunkt der Funktionalisierung" sehr entscheidend. Ist es ratsam, die funktionellen Gruppen über die Cyanin-Vorstufen in das Cyanin einzubringen oder ist es möglich, diese durch geeignete Reaktionen in den fertigen Cyaninfarbstoff einzuführen?

Diese Frage ist für den bevorstehenden Arbeitsaufwand entscheidend. Entweder muß jedes Cyaningerüst mit einem gewählten Substituenten jeweils neu aufgebaut und der Substituent mit "durchgeschleppt" werden oder es gelingt durch elegante Methoden, den gewünschten Substituenten erst sehr spät in der Synthesesequenz einzuführen. Wie bereits gezeigt wurde, lassen sich Halogene^[55, 56] direkt in Cyanine einführen und dann durch geeignete Substitutionsreaktionen austauschen^[56].

2.2. Einführung einer "Kastenkurzschreibweise"

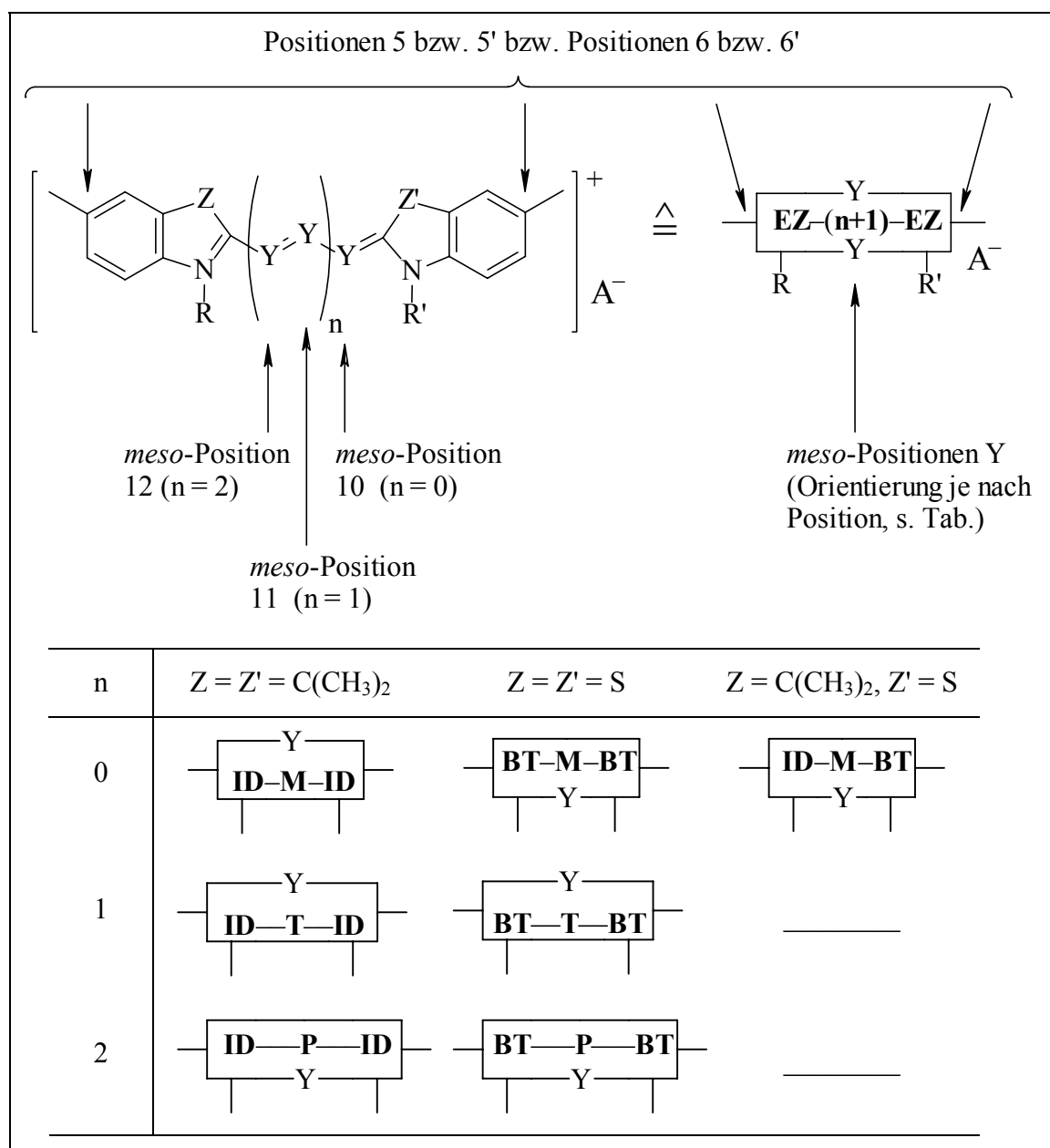
Aus Gründen der Übersichtlichkeit und zur erheblich vereinfachten und kürzeren Darstellung wird an dieser Stelle eine "Kastenkurzschreibweise" für Cyanin-Basischromophore eingeführt. Die Struktur eines Cyaninkations wird durch einen Kasten, , symbolisiert (zunächst unter Verzicht auf die *N*-Alkylreste und das Substitutionsmuster):



Die Art der Endgruppen und der Polymethinkette ist durch Buchstaben in den Kästen gekennzeichnet. So steht z.B. die allgemeine Abkürzung **BT-M-BT** für den Grundkörper eines Benzothiazol-Monomethins (**BT-M-BT**). Für einen Indolin-Pentamethingrundkörper lautet das allgemeine Kürzel **ID-P-ID** und für ein Indolin-Benzothiazol-Monomethin **ID-M-BT**. Wie aus den Kurzschreibweisen zu erkennen ist, wird die Kettenlänge außer durch den Buchstaben für die Anzahl der Methinbrücken (**M** = Mono, **T** = Tri, **P** = Penta) noch durch eine unterschiedliche Strichlänge zwischen diesem und den Endgruppenkürzeln wiedergegeben. Für nicht näher definierte Endgruppen lassen sich die Kürzel **EZ** und **EZ'** in die Kästen einfügen, um anzudeuten, daß die Art der Endgruppe **E** durch den Ringsubstituenten **Z** bzw. **Z'** variieren kann. Das Kürzel **EZ-M-EZ'** steht für die allgemeine Bezeichnung von Monomethin-Cyaninen (wiederum unter Vernachlässigung der *N*-Alkylreste).

Sehr wichtig zum genauen Verständnis und zur Verwendung der Kurzschreibweise sind die noch fehlenden *N*-Alkylreste **R** und **R'**, das Substitutionsmuster der Cyanine an den Positionen 5,5', 6,6' sowie Andeutung der *meso*-Position (Schema 1).

Die *meso*-Position der Methinkette wird durch den Platzhalter **Y** in der Mitte der langen Kante der "Kästen" angedeutet. In den Cyaningrundkörpern und reinen endgruppenfunktionalisierten Cyaninen ist **Y** = C–H, steht aber auch für C–X, C– π -Substituent und Stickstoff. Die in der Tabelle in Schema 1 angedeuteten Konfigurationen beziehen sich auf literaturbeschriebene Untersuchungen^[57–60] der C–H-Cyaningrundkörper und Konfigurationen kettensubstituierter Cyanine^[61–63].



Schema 1: Substitutionspositionen, allgemeine Kurzschreibweise und Konfiguration der Cyaningrundkörper ($\text{Y} = \text{C-H}$). Die positive Ladung ist in den "Kasten" impliziert worden und wird daher nicht angegeben. Das Anion A^- wurde in der Tabelle nicht berücksichtigt (Wie später immer, wenn nur das Cyaninkation betrachtet wird).

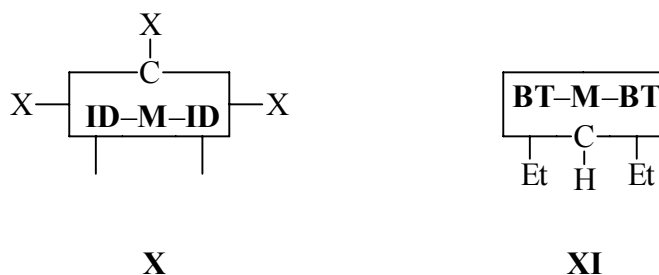
Es liegen demnach alle hier zu betrachtenden C-H-Cyaningrundkörper - bis auf das Indolin-Monomethin (**ID-M-ID**), das in einer *di-cis*-Konformation (*meso* ständiges Y steht *anti* zu

den heterozyklischen *N*-Alkylresten) - in der *all-trans*-Konformation vor (*meso* ständiges *Y* steht *syn* zu den heterozyklischen *N*-Alkylreste).

In den Kurzschreibweisen wird die Art der *N*-Alkylreste (die Reste *R* und *R'*) durch Bindungen an den unteren Kanten der "Kästen" näher beschrieben. Sind *R* und/oder *R'* eine Methylgruppe, so wie in allen reinen Cyaninen mit Indolinendgruppen, können diese einfach als eine Bindung gezeichnet werden. Ethylgruppen erhalten die Bezeichnung Et.

Substituenten an den Endgruppen der Cyanine in 5- und/oder 5'- bzw. 6- und/oder 6'-Position werden durch Bindungen an den kurzen Kanten der "Kästen" angedeutet.

Nach Schema 1 sind die Kurzschreibweisen eines 5,5',10-trihalogenierten Indolin-Monomethins **X** und die des *N,N'*-Diethyl-Benzo**thiazol-Monomethin** Grundkörpers **XI** jeweils ohne Anionen A^- wie folgt zu schreiben:

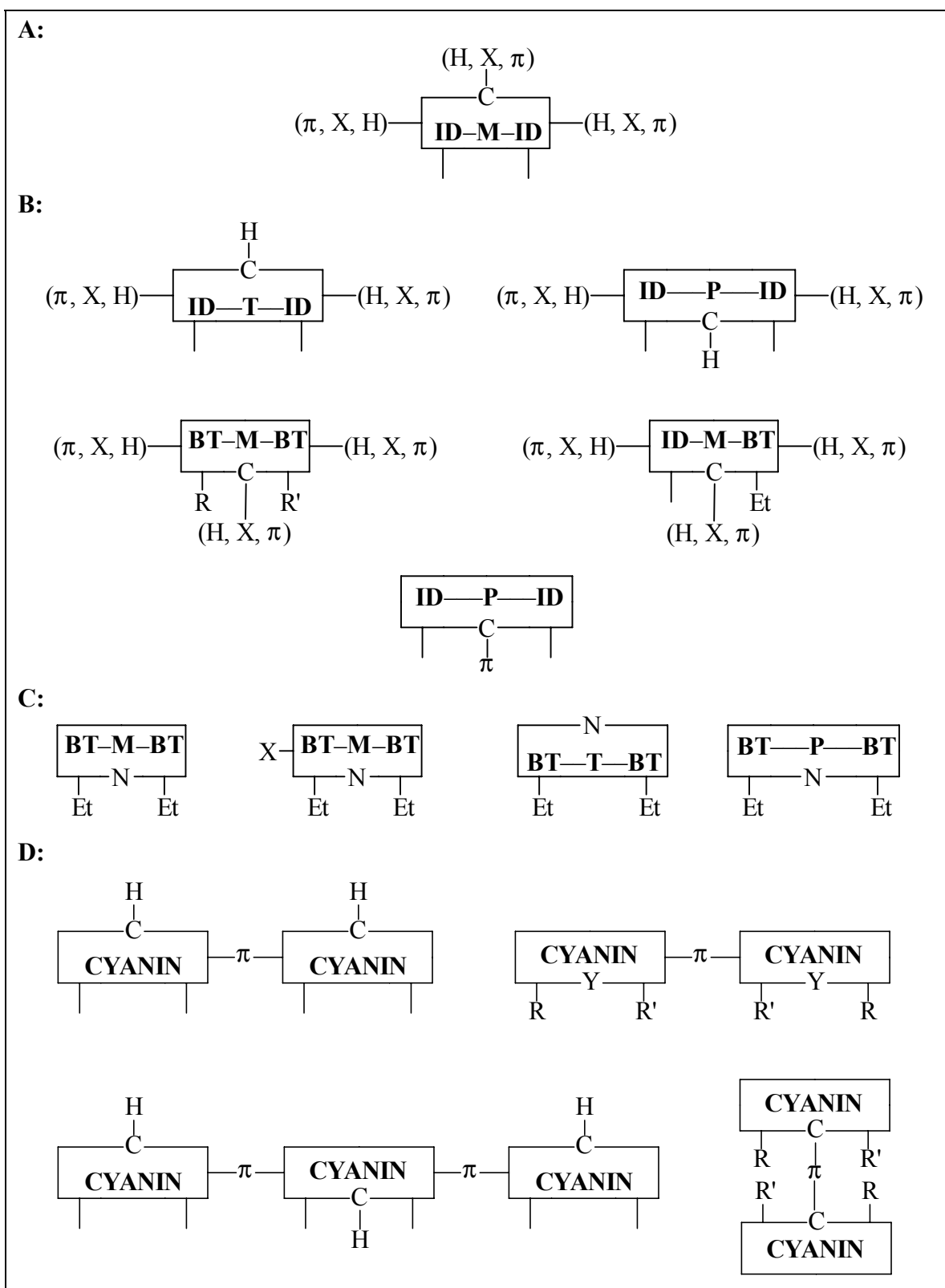


Die Kurzschreibweise wird verstärkt für relativ große Moleküle eingesetzt (ab Kapitel 3.6.).

2.3. Zielmoleküle

Unter Kap. 2.1. wurde bereits aufgezeigt, daß die Wahl von Substituenten zur Untersuchung ihres Einflusses auf den Cyaninchromophor auf Halogen- und π -Substituenten sowie Stickstoff als Kettenheteroatoms substituenten gefallen ist und auch darauf beschränkt bleiben soll. Aus der Literatur schon bekannte Verbindungen, die exakt in dieses Muster fallen, dienen in dieser Arbeit als Vergleichsverbindungen und/oder werden als Ausgangssubstanzen für eigene Synthesen verwendet.

Die geplanten monomeren Zielmoleküle der Monomethine mit Indolinendgruppen, die in dieser Arbeit als klassische Modellverbindungen dienen, werden in Schema 2 Block A allgemein zusammengefaßt.



Schema 2: Grundkörper der Zielverbindungen ohne Anionen A^- : Modellverbindungen (A), Vergleichsverbindungen (B), *meso-Aza*-Cyanine (C) und oligomere Cyanine (D).

Zum genaueren Verständnis, zum Vergleich der zu beobachtenden Eigenschaften und zur Übertragbarkeit der Synthesen der Modellverbindungen in Block **A** ist geplant, noch ausgewählte Vergleichsverbindungen herzustellen (Schema 2, Block **B**). Block **C** zeigt die zu präparierenden, meist literaturbekannten, *meso-Aza-Cyanine* und Block **D** die zur Präparation vorgesehenen oligomeren Cyanine.

Um eine gute Übersicht zu bewahren, ist bei Zusammenstellung der vorgestellten Zielverbindungen - wie in Kapitel 2.2. bereits erwähnt - die positive Ladung des Cyaninkations in den "Kasten" impliziert worden. Das Anion ist zunächst vernachlässigt worden und tritt erst auf, wenn es im Molekül eines Edukts oder Produkts klar definiert ist.

Für die Verknüpfung der Cyanine mit π -Systemen ist vor allem eine Anbindung von Heteroaryl-Substituenten sowie acetylenischen und olefinischen Systemen von Interesse. Primär sollen die linear und nichtlinear optischen Eigenschaften ausgewählter Vertreter aller vier Teilblöcke des Schemas 2 wenn möglich im Experiment bestimmt und mit theoretisch zu ermittelnden Ergebnissen (Rechenverfahren) verglichen werden. Die vergleichende Betrachtung der NMR-spektroskopischen Daten einzelner Vertreter aller vier Teilblöcke sowie das massenspektrometrische Verhalten bestimmter Cyanine können weitere interessante Ergebnisse liefern.

Nochmals wird darauf hingewiesen, daß der bei weitem größte Teil der vorliegenden Arbeit auf die Derivate von Cyaninen mit Indolinendgruppen (**ID**) - Indo-, Indocarbo- und Indodicarbocyanine - entfällt.

3. Synthetischer Teil

Die Darstellung der Cyaninfarbstoffe ohne Heteroatom in der Polymethinkette erfolgt in der Regel nach dem sogenannten "Baukastenprinzip"^[64]. Danach werden nach den am häufigsten eingesetzten Methoden zur Darstellung symmetrischer geschlossenkettiger Cyanine (mit Ausnahme der Monomethin-Cyanine) immer zwei auxochrome heterozyklische Endgruppen und ein kettenbildendes Synthon miteinander zum Cyaninfarbstoff verknüpft. Bei den symmetrischen Monomethin-Cyaninen und fast allen unsymmetrischen geschlossenkettigen Cyaninen befindet sich bereits dieses kettenbildende Synthon an einer der beiden Endgruppen, oder die heterozyklische Endgruppe bildet selbst dieses Synthon. Als heterozyklische Endgruppen-Bausteine werden entweder die freien Methylenbasen oder ihre Quartärsalze eingesetzt. Über die reaktiven Methylen- bzw. Methylgruppen können diese in einer Substitutionsreaktion als Nukleophile wirken. Reaktive kettenbildende Synthone - oder die Endgruppen selber - müssen zum Gelingen einer Polymethinbildung Abgangsgruppen tragen - Halogene, OH, OR, SH, SR, CN oder NR_2 -, die durch das reaktive nukleophile Zentrum einer zweiten Endgruppe verdrängt werden.

Zur retrosynthetischen Betrachtung des Cyaninaufbaus zeigt Abb. 7 die möglichen Schnitte durch die Polymethinketten der in dieser Arbeit verwendeten geschlossenkettigen Cyaninkationen.

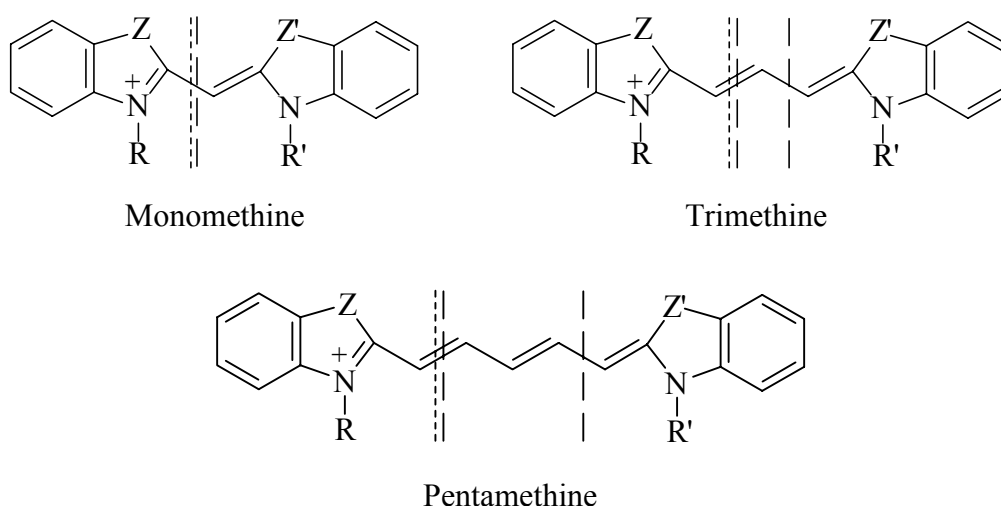
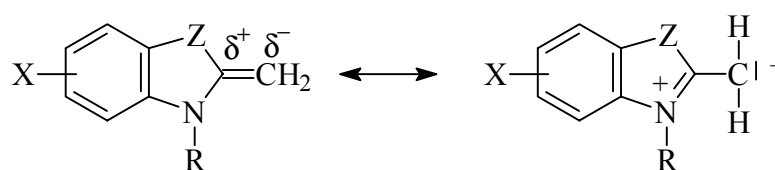


Abb. 7: Angedeutete Endgruppen- und Kettensynthone zum Aufbau unsymmetrischer (----) bzw. symmetrischer (---) Cyanine unterschiedlicher Kettenlänge ($\text{Z/Z}' = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ und/oder S).

Es wird darin angedeutet, welche Synthone zum unsymmetrischen (-----) bzw. zum symmetrischen Aufbau (-----) der Cyanine unterschiedlicher Kettenlänge verwendet werden könnten. Wie oben erwähnt, bilden die reaktiven Methylen- bzw. Methylgruppen der Endgruppen die eine Komponente zum Cyaninaufbau. Ihre Reaktionen mit den kettenbildenden Kupplungskomponenten zum fertigen Cyanin müssen an dieser Stelle ausführlicher vorgestellt werden. Wenn hier von einer reaktiven Methylgruppe gesprochen wird, ist meist eine *in-situ* daraus erzeugte Methylengruppe - die Methylenbase - gemeint, die als nukleophiles Reagenz fungiert:



Methylenbase **XII**

Von den vielen Synthesemöglichkeiten werden nur die in dieser Arbeit für die Cyaningrundkörper verwendeten beschrieben. Eine umfassende Zusammenstellung von Cyaninsynthesen findet man bei HAMER^[11].

3.1. Allgemeine Synthesen zum Aufbau der Cyanin-Basischromophore

In dieser Arbeit genutzte allgemeine Aufbausynthesen zur Cyanindarstellung sind literaturbekannt und liefern befriedigende bis gute Ausbeuten.

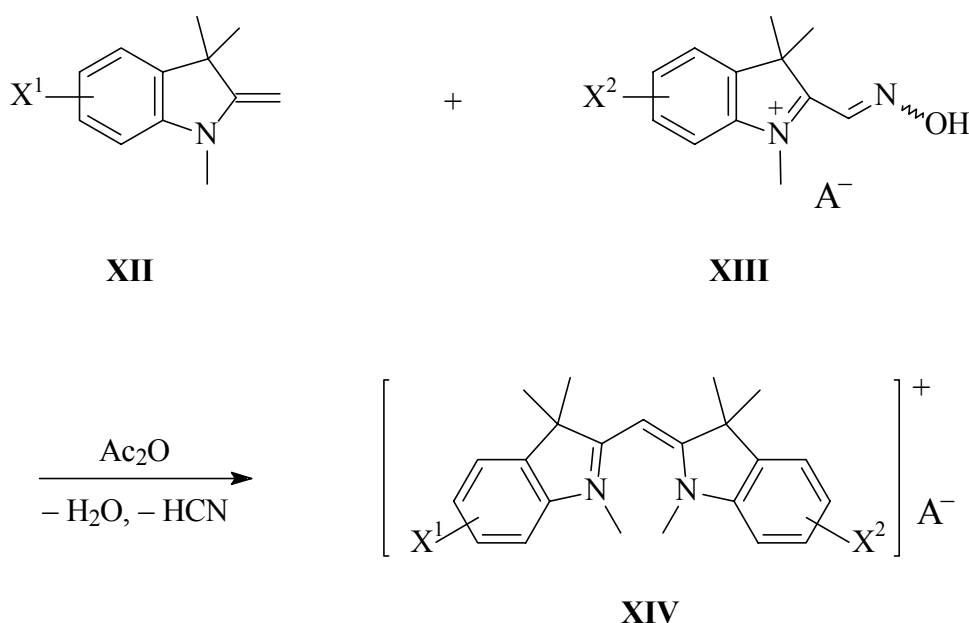
3.1.1. Monomethine

Die Synthesen der Monomethin-Cyanine erfolgen in der Regel, je nach Art der heterozyklischen Endgruppe, nach zwei im Labormaßstab bewährten Verfahren: der *Nitritmethode* nach KUHN et al.^[65] und von KLAPPROTH^[66] abgewandelten Methode (Methode 1) und der *Thioethermethode*^[67, 68] (Methode 2). Beide Methoden können sowohl symmetrische als auch unsymmetrische Monomethin-Cyanine liefern.

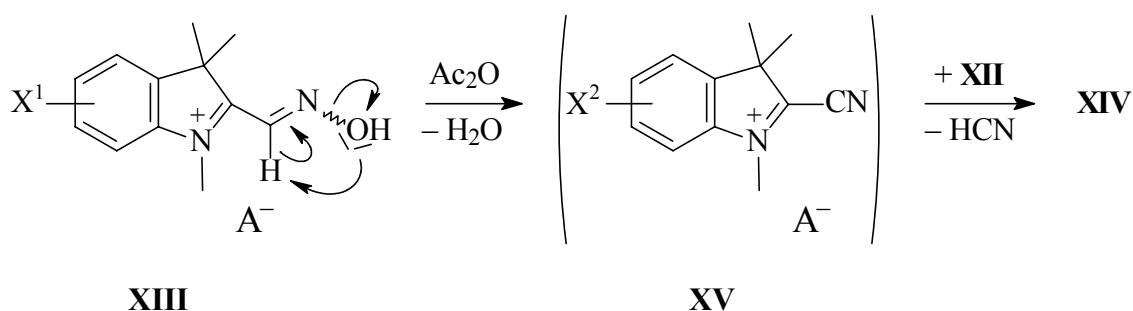
Nitritmethode (Methode 1)

Bei der Nitritmethode wird zunächst die reaktive Methylenbase einer Indolinendgruppe **XII** (hier die der Fischer Base) zu einem zu isolierenden Formoxim **XIII** umgesetzt. Das durch Kristallisation gereinigte Formoxim **XIII** läßt man in einer folgenden Reaktion mit der Methylenbase **XII** unter Abspaltung von Wasser und HCN zum Indolin-Monomethin-Cyanin (Indocyanin) **XIV** reagieren.

Methode 1 (X^1, X^2 = mögliche Substituenten):



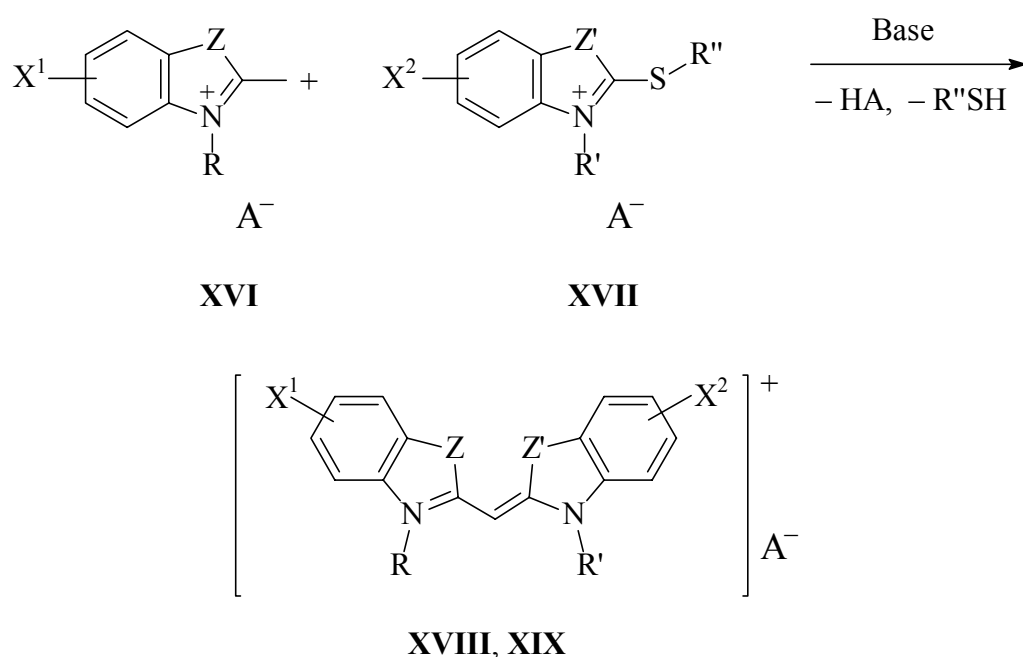
Durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid als wasserentziehendem Medium spaltet das Formoxim **XIII** im ersten Reaktionsschritt Wasser ab und das Indoliniumsalz **XV** bildet sich als Zwischenverbindung. Dieses wird in einem zweiten Reaktionsschritt nukleophil von der reaktiven Methylenbase **XII** angegriffen. Unter Abspaltung von HCN bilden sich die Indocyanine **XIV** in Ausbeuten von 40–52 %.



Thioethermethode (Methode 2)

Die Thioethermethode läßt sich im Gegensatz zur beschriebenen Methode 1 vielfältiger für Monomethin-Cyanin Synthesen anwenden. Es kann formal jedes hier vorgestellte Quartärsalz **XVI** mit jedem aufgezeigten Alkylmercapto-Quartärsalz **XVII** zu einem unsymmetrischen ($Z \neq Z'$) Monomethin-Cyanin **XVIII** oder einem symmetrischen ($Z = Z'$) **XIX** umgesetzt werden^[11]. Die Reaktionstemperaturen sind mit 40–60 °C recht niedrig. Die Farbstoffbildung beginnt durch einen nukleophilen Angriff der unter basischen Bedingungen aus der reaktiven Methylgruppe *in-situ* erzeugten Methylenbase auf den elektropositiven C-2 Kohlenstoff und anschließender Abspaltung eines Thiols.

Methode 2 (X^1, X^2 = mögliche Substituenten, R, R' = meist Alkyl, R'' = Methyl, Ethyl):



Die möglichen Kombinationen von Z und Z' sind von HAMER^[11] zusammengefaßt worden. Z, Z' können C(CH₃)₂, O, S, Se oder CH=CH sein. Folgende Endgruppenverknüpfungen über dieses Verfahren sind in dieser Arbeit durchgeführt worden: Z = C(CH₃)₂, Z' = S (**XVIII**) und Z = Z' = S (**XIX**). Es wurden dabei Ausbeuten von 36 % (Z/Z' = S, R/R' = Ethyl, X = H) bis zu 69 % (Z = C(CH₃)₂, Z' = S, R = Methyl, R' = Ethyl, X = H) erzielt.

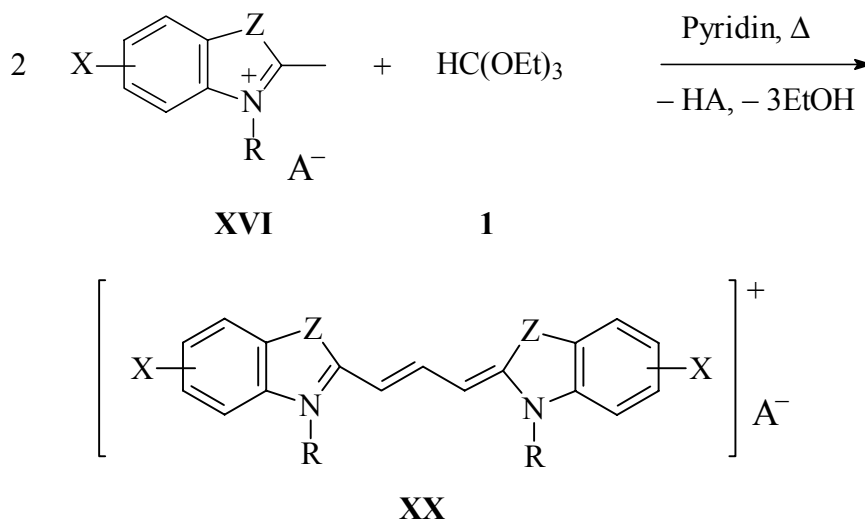
3.1.2. Trimethine

Bei der Präparation von Trimethin-Cyaninen erfolgt eine Unterteilung der angewandten Syntheseverfahren in das *Orthoester-Verfahren* nach KÖNIG^[69] (Methode 3) zur Darstellung symmetrischer Trimethin-Cyanine **XX** und in die *Diphenylformamidinmethode*^[70, 71] (Methode 4) zur Darstellung unsymmetrischer Trimethin-Cyanine **XXI**. Beide Methoden lassen sich für eine recht große Zahl von Quartärsalzen **XVI** zur Cyaninpräparation anwenden^[11].

Orthoester-Verfahren (Methode 3)

Dieses Syntheseverfahren - die Verknüpfung zweier heterozyklischer Endgruppen **XVI** über ihre reaktive Methylgruppe mit Orthoameisensäure-triethylester (Orthoester) **1** - findet in der Regel im basischen Milieu statt. Als Base und zugleich Lösungsmittel fungiert fast ausschließlich trockenes Pyridin^[72]. Die Reaktionsbedingungen sind relativ schonend und es ist nach dieser Methode auch erstmals die Darstellung eines Trimethin-Cyanins mit Benzoselenazol-Endgruppen^[73] gelungen.

Methode 3 (X = mögliche Substituenten, R = meist Alkyl):



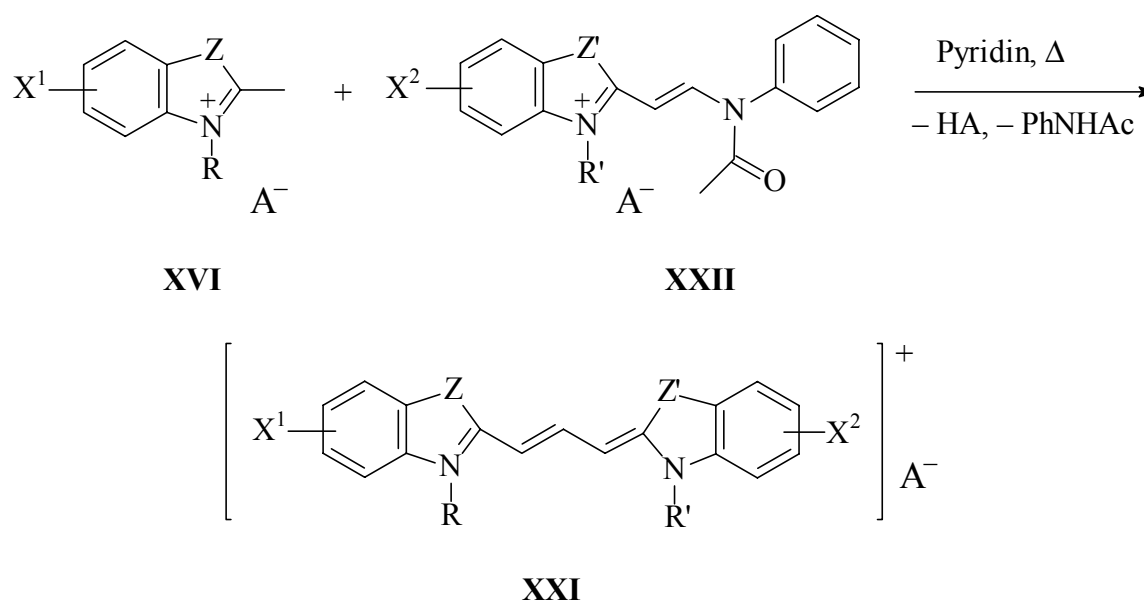
In dieser Arbeit sind Aufbausynthesen von symmetrischen Trimethin-Cyaninen **XX** mit Z = C(CH₃)₂ und S durchgeführt worden. Die erhaltenen Ausbeuten von 42–51 % sind befriedigend.

Diphenylformamidinmethode (Methode 4)

Um unsymmetrische Trimethin-Cyanine zu erhalten, ist es notwendig, eine reaktive Methylen- oder Methylgruppe zunächst gezielt um eine Kohlenstoffeinheit zu erweitern. Dies kann durch eine äquimolare Umsetzung eines Quartärsalzes **XVI** mit *N,N'*-Diphenylformamidin **2** in Essigsäureanhydrid unter Feuchtigkeitsausschluß nach ROWE und TWITCHETT^[74] (Indolreihe) bzw. BROOKER et al.^[75] (Benzothiazolreihe) und anschließender Isolation des *N*-Acetanilino-vinyl-Quartärsalzes **XXII** des entsprechenden Heterozyklus erreicht werden. Dieses neue Endgruppenderivat **XXII** (gleichzeitig auch kettenbildendes Syntheton) kann in einer weiteren Reaktion mit einer *in-situ* erzeugten Methylenbase eines Quartärsalzes **XVI** zum unsymmetrischen Trimethin-Cyanin **XXI** umgesetzt werden^[70].

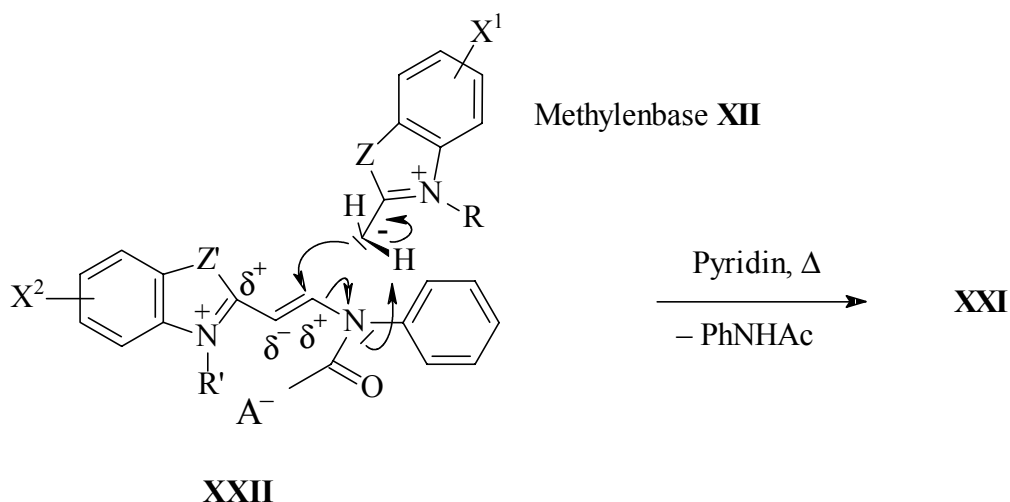
Würden keine äquimolaren Mengen eingesetzt sondern die Quartärsalzmenge verdoppelt und eine Base (z.B. CH₃COONa) zugefügt, so ließen sich über diese Methode 4 auch symmetrische Trimethin-Cyanine **XX** gewinnen^[11].

Methode 4 (X¹, X² = mögliche Substituenten, R, R' = meist Alkyl):



Der Angriff der Methylenbase **XII** findet am elektropositivsten und sterisch am wenigsten abgeschirmten Kettenkohlenstoffatom des Kettenbildners **XXII** statt.

Aufgrund der hier schwachen Ladungsalternanz in der Kette ist dies der mit dem Anilido-Stickstoff verknüpfte Kohlenstoff:



Die Ausbeuten dieses Cyanin-Syntheseverfahrens lagen zwischen 54–71 %. In der Literatur werden bis zu 90 % angegeben^[70].

3.1.3. Pentamethine

Analog den Trimethin-Cyaninen findet bei dieser Cyaninklasse ebenfalls eine Unterteilung der angewandten Syntheseverfahren in die Darstellung symmetrischer Pentamethin-Cyanine (**XXIII**) und unsymmetrischer Pentamethin-Cyanine (**XXIV**) statt. Auch hier lassen beide Methoden eine Anwendung auf eine umfangreiche Zahl von Quartärsalzen **XVI** zu^[11]. Die Synthese zur Gewinnung *nicht meso*-substituierter symmetrischer Pentamethin-Cyanine und die der *meso*-substituierten Pentamethin-Cyanine kann nach den o.g. Verfahren durchgeführt werden. Der *meso*-Substituent wird über den Brückenbildner mit eingeführt.

Symmetrische Pentamethin-Cyanine **XXIII** lassen sich am besten nach zwei häufig genutzten Verfahren herstellen: dem *Anilino-acrylaldehyd-phenylimin-Verfahren*^[76–78] und dem *Malonaldehyd-Verfahren*^[79, 80]. Das *Malonaldehyd-Verfahren* von REICHARDT^[79] basiert auf einer Patentvorschrift von WILSON^[80]. In dieser Arbeit wird nur das zuletzt genannte Verfahren eingesetzt (Methode 5).

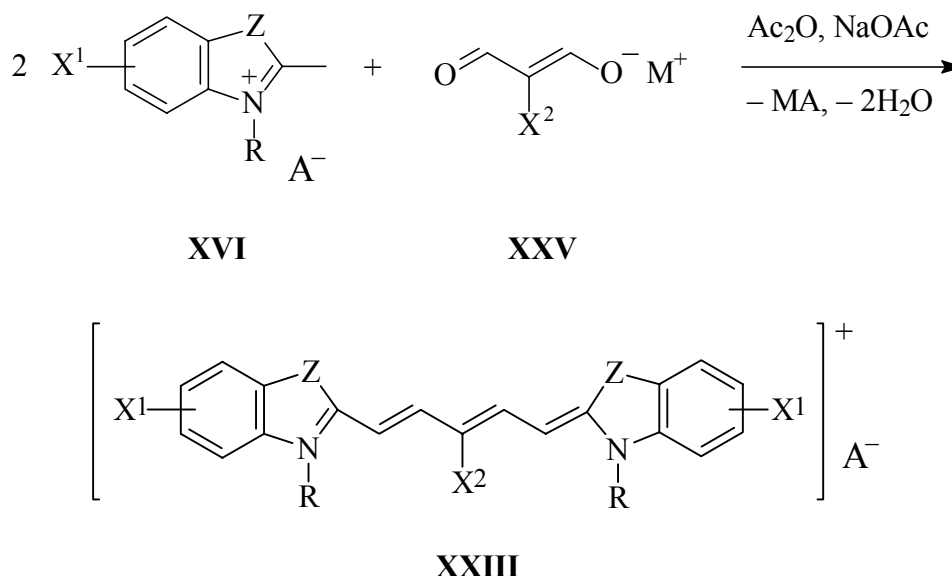
Zur Darstellung unsymmetrischer Pentamethin-Cyanine **XXIII** hat sich das bereits oben erwähnte *Anilino-acrylaldehyd-phenylimin-Verfahren* (Methode 6), von PIGGOTT und RODD^[77] sowie später von BROOKER et al.^[75] beschrieben, ausgezeichnet bewährt.

Malonaldehyd-Verfahren (Methode 5)

Dieses Verfahren hat seit dem Ende der 60er und der frühen 70er Jahren durch die zunehmenden Untersuchungen von *meso*-Substituenten in Cyaninketten stark an Bedeutung gewonnen^[79, 81, 82].

Die Umsetzung der Quartärsalze **XVI** mit den Malonaldehydsalzen **XXV** führt man in Essigsäureanhydrid bei 80–95 °C durch. Je labiler der *meso*-Substituent X^2 in **XXV** ist, desto weniger drastisch dürfen die Reaktionsbedingungen sein, um eine unerwünschte Abspaltung von X^2 zu vermeiden.

Methode 5 (X^1 , X^2 , = mögliche Substituenten, R, R' = meist Alkyl, M = Na, K):

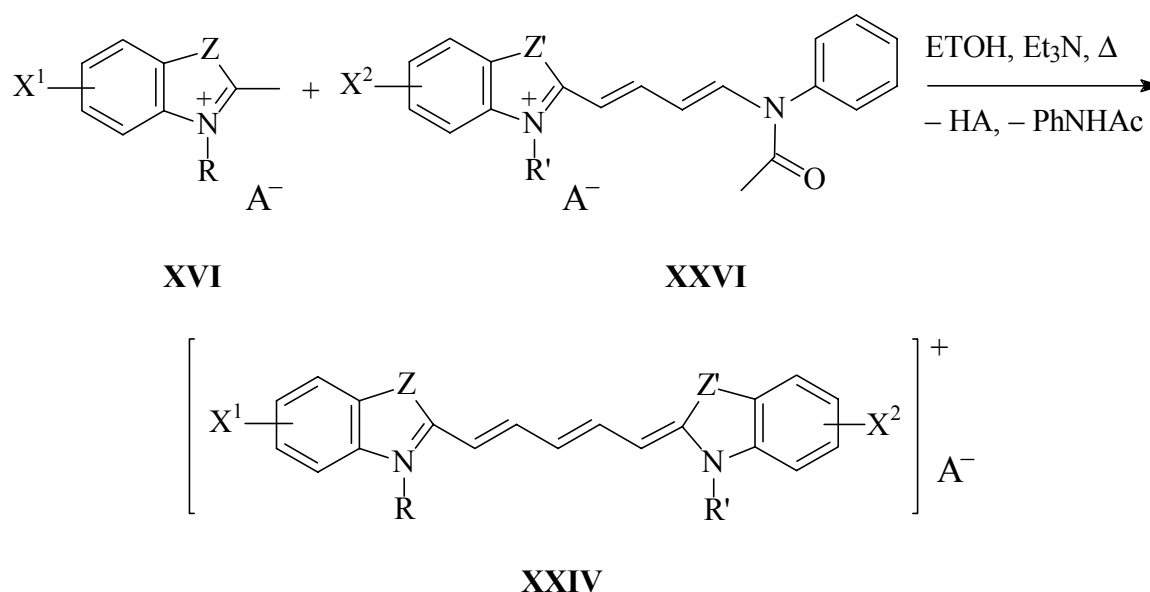


Durch doppelte basenkatalysierte Aldolkondensation findet der Angriff der *in-situ* erzeugten Methylenbase **XII** auf die Carbonylgruppen des Malonaldehydanions unter Abspaltung von Wasser und Cyaninbildung statt. Nicht alle beliebigen Substituenten X^2 sind denkbar oder bekannt. Eine umfangreiche Übersicht findet sich bei GRAHN und REICHARDT^[83].

Anilino-acrylaldehyd-phenylimin-Verfahren (Methode 6)

Unsymmetrische Pentamethin-Cyanine erhält man prinzipiell analog zu den unsymmetrischen Trimethin-Cyaninen. Die reaktive Methylengruppe einer heterozyklischen Endgruppe oder die reaktive Methylgruppe eines Quartärsalzes muß hier allerdings gezielt, um als Kettenbildner zu fungieren, um drei Kohlenstoffeinheiten erweitert werden. Durch eine äquimolare Umsetzung eines Quartärsalzes **XVI** mit β -Anilinoacrylaldehyd-phenylimin Monohydrochlorid (Malondialdehyd-bis-(phenylimin) Monohydrochlorid) **3** in Essigsäureanhydrid unter Feuchtigkeitsausschluß nach BROOKER et al.^[75, 84] und anschließender Isolation des *N*-Acetanilino-1,3-butadienyl-Quartärsalzderivats **XXVI** läßt sich das Synthon des entsprechenden Heterozyklus erreichen. Durch den Einsatz von zwei Teilen Quartärsalz **XVI** sowie einem Teil Imin **3** und Zusatz einer Base wären die oben beschriebenen symmetrischen Pentamethin-Cyanine darstellbar.

Methode 6 (X^1, X^2 = mögliche Substituenten, R, R' = meist Alkyl):



Die mechanistische Betrachtung liefert den gleichen Reaktionsmechanismus, wie er schon für die *Diphenylformamidinmethode* (Methode 4) beschrieben wurde. Auch hier steht in dem Kettenbildner **XXVI**, als vinyloge Verbindung zum *N*-Acetanilino-vinyl-Quartärsalzderivat **XXII**, das dem Anilido-Stickstoff benachbarte Kohlenstoff für einen nukleophilen Angriff durch eine Methylenebase **XII** zur Verfügung.

Für die Darstellung unsymmetrischer oder symmetrischer Pentamethin-Cyanine nach diesem Verfahren werden in der Literatur Ausbeuten von 18 %^[85] bis 90 %^[84] angegeben. In den Experimenten dieser Arbeit wurden Ausbeuten von 65–70 % erzielt.

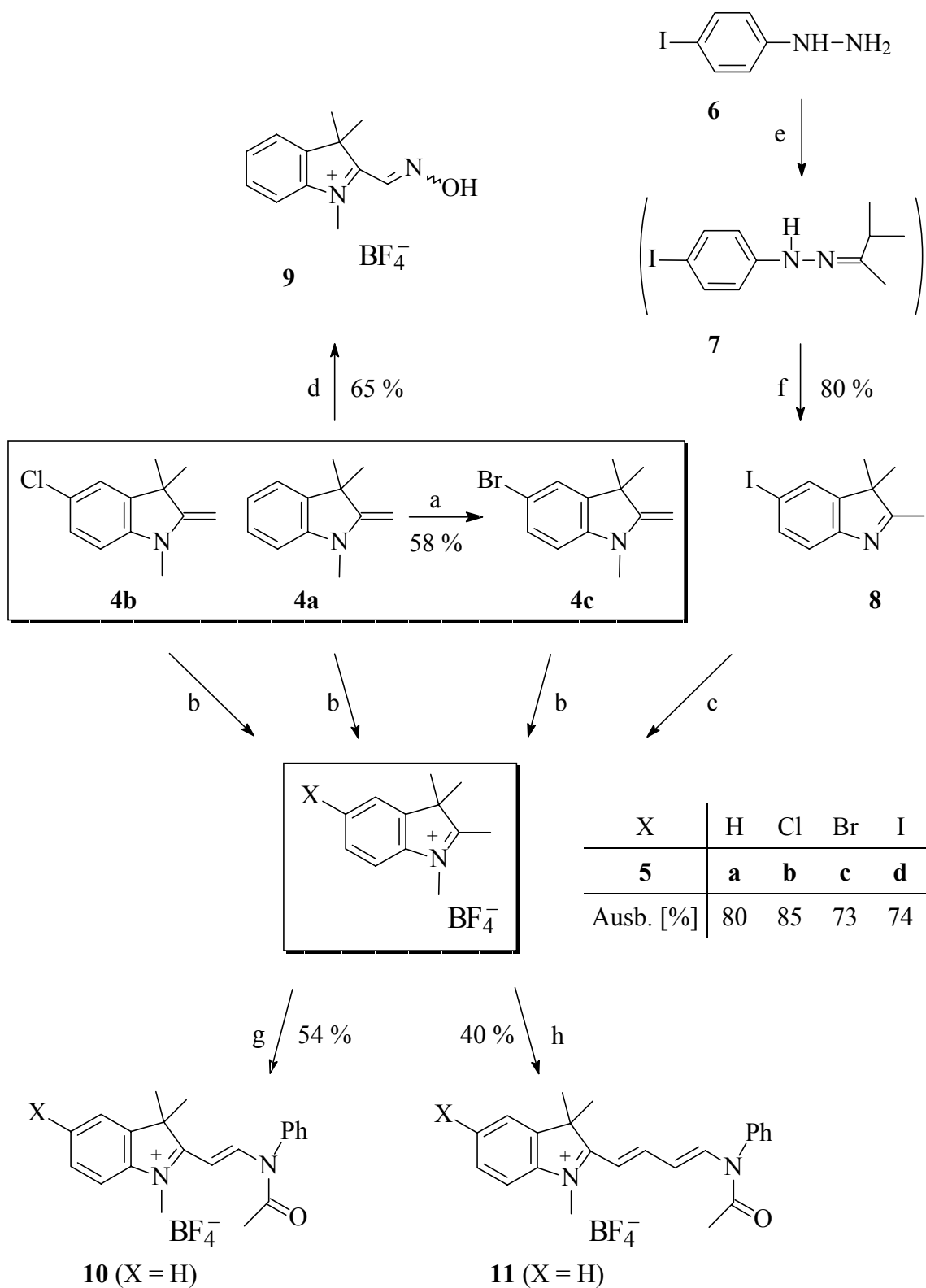
3.2. Darstellung der Synthone

Wie in Kapitel 3.1. beschrieben wurde, lassen sich die für einen Cyaninaufbau benötigten Synthone in Endgruppen und Kettenbildner klassifizieren. Diese Unterscheidung kann man jedoch nicht strikt einhalten, denn eine Endgruppe kann formal auch Kettenbildner sein und umgekehrt. Bei der Art der Endgruppen differenziert man zwischen Indolin- und Benzothiazolendgruppen.

3.2.1. Indolinendgruppensynthone

Die kommerziell erhältlichen Indoline, 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin **4a** und 5-Chlor-1,3,3-trimethyl-2-methylenindolin **4b** wurden dankenswerterweise von der BASF AG, Ludwigshafen, zur Verfügung gestellt. Die in C-5-Position chlorierte Fischer-Base **4b** stellt bereits das erste endgruppenfunktionalisierte Synthon dar.

Die Präparation der in C-5 Position bromierten Indolin-Methylenbase **4c**, dem zweiten endgruppenfunktionalisierten Synthon, nach einem literaturbekannten Verfahren^[86], gelingt durch Bromierung der Fischerbase **4a** mit Dibromisocyanursäure (DBI) in konz. H₂SO₄ in Ausbeuten von 58 %. Nach einer von REICHARDT^[79] angegebenen Methylenbasenquarternisierung mit Tetrafluoroborsäure lassen sich die Quartärsalze **5a–c** in Ausbeuten von 73–85 % erhalten. Die Methylenbasen **4a–c** sowie die Synthese der Indolin-Quartärsalze **5a–d** als gemeinsame zentrale Synthonverbindungen und ihre weiteren Reaktionen zu Endgruppen- bzw. Kettenbausteinen sind in Schema 3 zusammengefaßt. Das in C-5-Position iodidierte Quartärsalz **5d** wird nicht wie **5a–c** erhalten. Die zentralen Kettenbausteine für die Cyaninherstellung sind eingerahmt hervorgehoben.



Schema 3: Endgruppensynthese und -kettenbausteine der Indolreihe.

a) Dibromisocyanursäure, b) HBF_4 , c) $\text{Me}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$, d) $\text{NaNO}_2/\text{HBF}_4$, e) $\text{H}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, f) H_2SO_4 , g) $\text{PhN}=\text{CH}-\text{NHPh}$, h) $\text{PhN}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{NPh} \cdot \text{HCl}$.

In Tab. 4 sind die Reaktionsbedingungen, Ausbeuten, Schmelz- bzw. Siedepunkte und die bekannten Literaturdaten der Synthonpräparationen aus den käuflichen Methylenbasen **4a** und **4b** sowie aus dem käuflichen Hydrazin **6** angegeben.

Tab. 4: Reaktionsdauer *t*, Reaktionstemperatur ϑ , Reaktionsmedium, Ausbeuten, Siede- bzw. Schmelzpunkte und die bekannten Literaturdaten für die Reaktionen der literaturbekannten Indolin-Synthone.

Synthon	Medium	<i>t</i> [h]	ϑ [°C]	Ausb. [%]	<i>Sdp.</i> , <i>Schmp.</i> [°C]	Literatur	
						Ausb. [%]	<i>Sdp.</i> , <i>Schmp.</i> [°C]
4c	H ₂ SO ₄	3	25	58	63–67 (0.2 mbar)	52	120–124 (1.3 mbar) ^[86]
7	EtOH	2	Δ	—	—	—	—
8	EtOH	2.5	Δ	80	100–103 (0.05 mbar)	60	110 (0.013 mbar) ^[87]
9	HOAc	1.5	10–15	65	193–195	56	198–200 (Zers.) ^[88]
5a	EtOH	~ 0.25	0	85	195–197	90	195–200 ^[79]
5b	EtOH	~ 0.25	0	80	220–222	50	198 (als I [−]) ^[69]
5c	EtOH	~ 0.25	0	73	213–216	66	210–218 (als ClO ₄ [−]) ^[89]
5d	CH ₂ Cl ₂	1.) 0.25	0	—	—	—	—
		2.) 24	25	74	230–234	—	—
10	Ac ₂ O	0.33	Δ	54	234–236 (Zers.)	72	245 (als ClO ₄ [−]) ^[74]
11	Ac ₂ O	0.25	Δ	40	232–236 (Zers.)	72	— (als Et-I [−]) ^[84]

Im Gegensatz zur bromierten Fischer-Base **4c** besteht kein direkter Zugang zur 5-Iodo-Fischer-Base **4d** aus der Fischer-Base **4a**. Iod lässt sich aber über die Fischer-Indolsynthese in die Endgruppe einführen. Die Synthesesequenz zum Trimethylindolin **8** wurde nach einer Vorschrift von MOREAU et al.^[87] in einer Gesamtausbeute von 80 % durchgeführt. Die Base **8** ließ sich in guter Ausbeute (74 %) bequem mit dem Methyl-Meerwein Salz nach REICHARDT^[79] zu dem bislang unbekannten Produkt **5d** quarternisieren.

Das zum Aufbau von Indocyaninen notwendige, bereits in Kapitel 3.1.1. (Methode 1) erwähnte, Formoxim **9** wurde nach einer von GRAHN^[88] aufgezeigten Methode ebenfalls in guten Ausbeuten (65 %) nur aus der Methylenbase **4a** gewonnen. Die zur Darstellung unsymmetrischer Indocarbo- und Indodicarbocyanine notwendigen Kettenbildner **10** und **11** sind ebenfalls bereits in Kapitel 3.1.1. (Methode 4 bzw. Methode 6) erwähnt worden. Das erhaltene Produkt **10** wurde bisher nur als Perchlorat beschrieben^[71a, 74]. Die Literatursausbeute dieses Perchlorats von 72 % konnte beim Tetrafluoroborat **10** auch bei mehrfacher Durchführung der Synthese nicht erreicht werden (54 %). Das zu **10** nächst höhere Vinyloge **11** wurde wahrscheinlich erstmals analysenrein als Tetrafluoroboratderivat in einer befriedigenden Ausbeute von 40 % hergestellt. In früheren Arbeiten^[84] wurden Kettenbildner dieses Typs meist als Iodid oder Perchlorat hergestellt und dann als Rohprodukt (72 % Ausbeute) für die Cyaninsynthese eingesetzt. Die Verbindungen **10** und **11** sind an Luft relativ stabil. Nach Begutachtung der jeweiligen NMR-Proben scheinen sich diese beiden Vertreter in Lösung ([D₆]DMSO) zu zersetzen. Nach einigen Tagen war eine deutliche Farbvertiefung auszumachen und erneut aufgenommene NMR-Spektren zeigten eine Vielzahl undefinierter Signale. Auf eine Aufklärung der Zersetzungsprodukte wurde verzichtet.

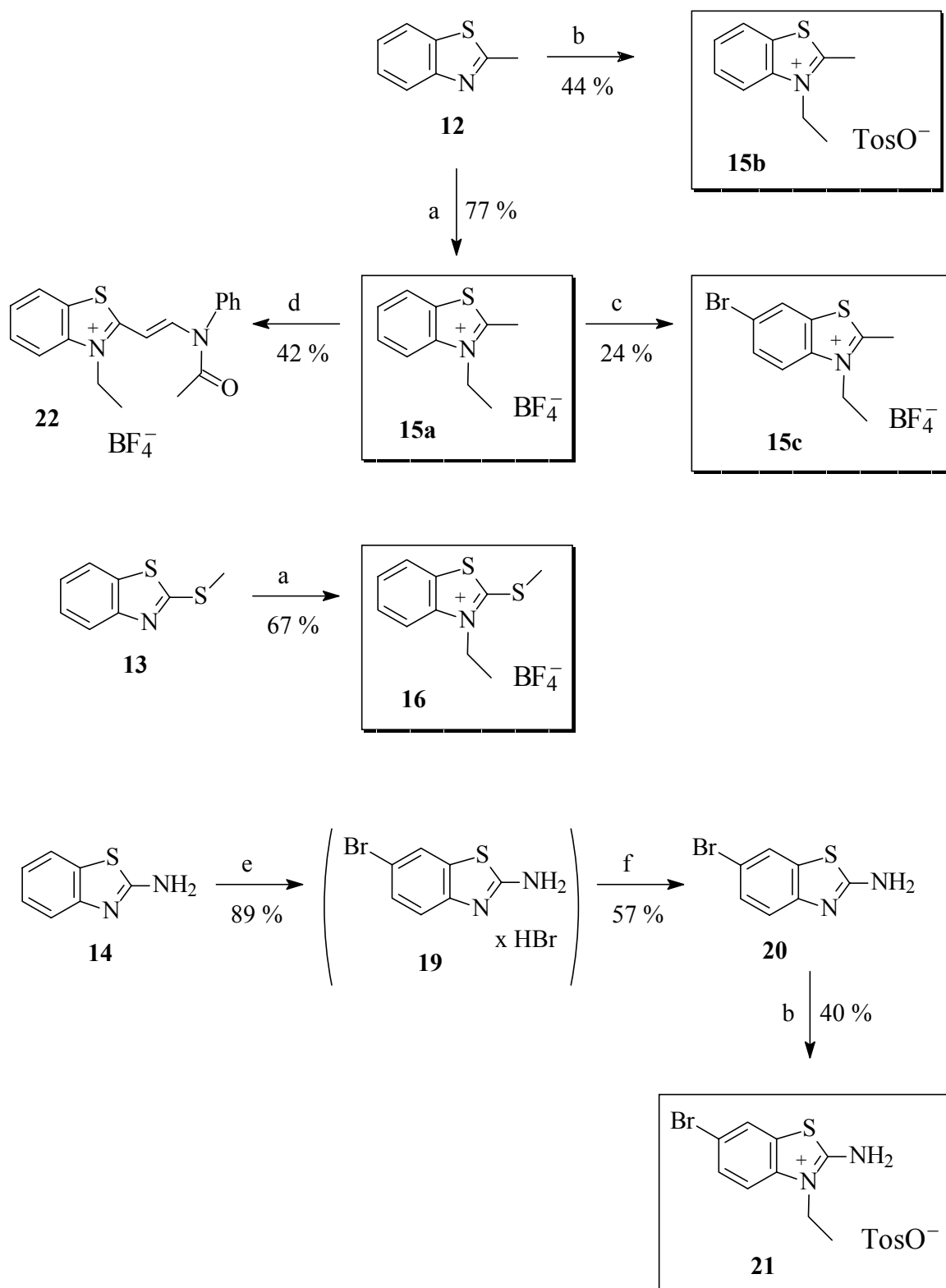
Mit den in diesem Abschnitt präparierten Synthonen stehen bereits vielfältige Cyaninsynthesemöglichkeiten zur Verfügung. Im nächsten Abschnitt werden noch einige Vertreter von Endgruppen- bzw. Endgruppenkettenbildner-Synthonen anderer Art vorgestellt. Es handelt sich dabei um Vertreter der Benzothiazolreihe.

3.2.2. Benzothiazolendgruppensynthese

Auch bei der Gewinnung der Komponenten dieser Synthonreihe (Schema 4) wird auf käufliche Vorstufen zurückgegriffen und möglichst unmittelbare Vorläufer des Produkts sind: z.B. das 2-Methyl-benzothiazol **12**, das 2-Methylmercapto-benzothiazol **13** und das 2-Amino-benzothiazol **14**. Die zum Erhalt einer reaktiven Methylgruppe nötige Quarternisierung von **12** und **13** wurde in guten Ausbeuten mit dem Ethyl-Meerwein Salz nach REICHARDT^[79] durchgeführt. Diese sehr schonend verlaufende Alkylierungsmethode liefert die Salze **15a** und **16** in hoher Reinheit und mit dem erwünschten Gegenion Tetrafluoroborat. Das 2-Methyl-benzothiazol **12** wurde mit *p*-Toluolsulfonsäureethylester nach BROOKER und WHITE^[90] zu dem *N*-Ethyl-Quartärsalz **15b** als Tosylat in einer Ausbeute von 44 % quarternisiert.

Das 6-Bromo-Benzothiazol-Quartärsalz **15c** ließ sich erfreulicherweise, wie die 5-Bromo-Indolin-Methylenbase **4c** aus der Indolin-Methylenbase **4a** (Kapitel 3.2.1.), durch Bromierung des Salzes **15a** mit DBI in konz. Schwefelsäure nach GALE und WILSHIRE^[86] präparieren.

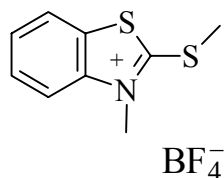
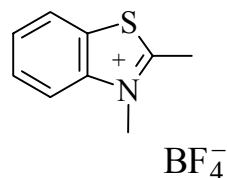
Unter den Reaktionsbedingungen liegt die Base **4a** protoniert vor und wird zum Quartärsalz, das anschließend am zum Imoniumstickstoff *para*-ständigen Kohlenstoff bromiert wird. Das Benzothiazol-Quartärsalz **15a** ließ sich daher auch in C-6 Position, wenn auch nur in mäßiger Ausbeute von 24 %, 6-Bromo-Benzothiazol-Quartärsalz **15c** bromieren. BEILENSON und HAMER^[91] stellten **15c** mit Bromid, Iodid und Tosylat als Gegenionen durch Aufbau des Heterozyklus und seine anschließende Quarternisierung (Ausbeute: 16–72 %) dar. Mit dem bromierten Quartärsalz **15c** liegt das erste endgruppenfunktionalisierte Synthon der Benzothiazolreihe vor.



Schema 4: Endgruppensynthese und -kettenbausteine der Benzothiazolreihe.

a) $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$, b) EtOTos , c) Dibromisocyanursäure, d) $\text{PhN}=\text{CH}-\text{NHPh}$,
e) Br_2 , f) KOH .

Die homologen *N*-methylierten Quartärsalze **17** und **18** wurden mir von Prof. Dr. W. Grahn zur Verfügung gestellt und mußten noch gereinigt werden.



Das 2-Amino-benzothiazol **14** ließ sich nach HUNTER^[92] unter Bildung des 2-Amino-6-brom-benzothiazol **20** in 50proz. Reinausbeute bromieren. Eine selektive Alkylierung dieser Base **20** am heterozyklischen Stickstoff unter Generierung des Quartärsalzes **21** konnte ich in befriedigender Ausbeute (40 %) durch vierstündiges Erhitzen mit *p*-Toluolsulfonsäure-ethylester auf 140 °C erreichen. Diese Methode basiert auf einer Vorschrift von FRY und KENDALL^[93] zur Darstellung von Quartärsalzen des 2-Methylmercapto-benzothiazols **13** und einer Patentvorschrift von KENDALL^[49] zur Synthese von *Aza*-Cyanin-Farbstoffen, bei der im ersten Reaktionsschritt eine Mischung aus äquimolaren Mengen des Methylmercapto-benzothiazols **13** und des 2-Amino-benzothiazols **14** vier Stunden mit *p*-Toluolsulfonsäuremethylester auf 140 °C erhitzt wird, bevor durch den Zusatz von Pyridin als Base das *Aza*-Thiacyanin entsteht.

Zwei Quartärsalzderivate von **21** (Bromid und Tribromid als Gegenionen) sind von HUNTER^[92] bei der Bromierung von *N*-Ethyl-1-imino-benzothiazol (ein Betain) erhalten worden.

Das Tosylat **15b**, - ein Synthon für ein *Aza*-Cyanin - wurde nach einer Methode von BROOKER et al.^[90] in einer Ausbeute von 44 % hergestellt.

Die Reaktionsbedingungen, Ausbeuten, Schmelzpunkte und bekannte Literaturdaten der Synthonpräparationen aus den käuflichen Benzothiazolen **12**, **13** und **14** sind in Tab. 5 zusammengestellt.

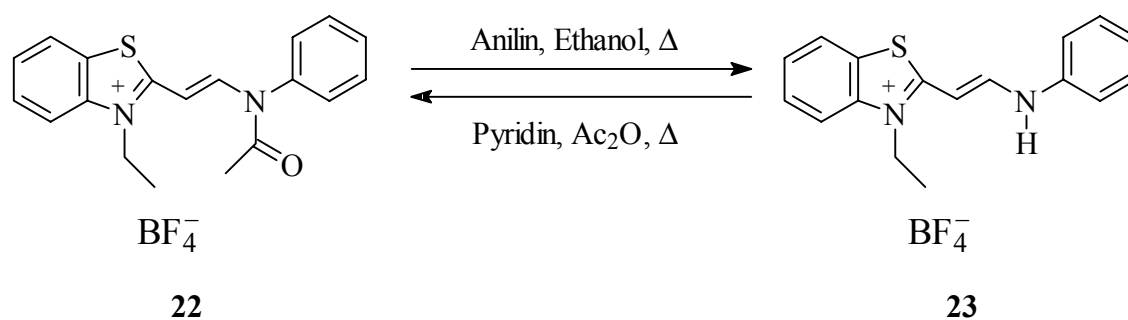
Tab. 5: Reaktionsdauer t , Reaktionstemperatur ϑ , Reaktionsmedium, Ausbeuten, Schmelzpunkte und die bekannten Reaktionsdaten der zum Großteil beschriebenen Benzothiazol-Synthone.

Synthon	Medium	t [h]	ϑ [°C]	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	Literatur	
						Ausb. [%]	Schmp. [°C]
15a	CH ₂ Cl ₂	1.) 0.25	0				
		2.) 4–8	25	77	127–129	ca. 90	130 ^[79]
15b	Schmelze	7	140	44	162–164	62	164–165 ^[90]
15c	H ₂ SO ₄	7	25	24	181–183	16	197
							(als Br [−]) ^[91]
16	CH ₂ Cl ₂	1.) 0.25	0				132–134
		2.) 4–8	25	67	138–140	—	(als I [−]) ^[94]
19	CHCl ₃ /Luft	1.) 2	0				
		2.) 120	25	89	258 (Zers.)	—	265 (Zers.) ^[92]
20	KOH/Et ₂ O	3	25	57	208–209	—	210 ^[92]
21	Schmelze	4	140	40	253–256	—	270–272
							(als Br [−]) ^[92]
22	Ac ₂ O	0.33	Δ	42	238–240	65	231–233
					(Zers.)		(als I [−]) ^[75]

Alle hergestellten Benzothiazol-Quartärsalze **15a–15c**, **16** und **21** als zentrale Synthone der Benzothiazolreihe sind in Schema 4 systematisch zusammengefaßt und eingerahmt hervorgehoben. Das Tosylat **15b** ist im Vergleich zum Tetrafluoroborat **15a** das kostengünstigere Synthon und wurde zur Präparation eines in sehr mäßigen Ausbeuten zugänglichen *meso-Aza-Cyanins* eingesetzt.

Das zu dem unter Abschnitt 3.2.1. vorgestellte Formamidin-Quartärsalz der Indolreihe **10** (vgl. Kapitel 3.1.1. (Methode 4) analoge Benzothiazolsynthon **22** soll bei den Cyaninen mit

Benzothiazolendgruppen nicht zum Aufbau unsymmetrischer Trimethine dienen, sondern vielmehr als Synthon zum Aufbau eines *Aza*-Cyanins (Kapitel 3.4.3.). Das Salz **22** wurde von BROOKER et al.^[75] als Iodid beschrieben. Die Literaturlausbeute von 65 % bezieht sich auf das aus der Reaktionslösung (Essigsäureanhydrid) abfiltrierte, mit Wasser und Aceton gewaschene und getrocknete Rohprodukt. Dessen Reinheit ist nach BROOKER et al.^[75] für weitere Umsetzungen ausreichend. Eine befriedigende Reinheit kann man NMR-spektroskopisch feststellen, wenn ein Rohprodukt (aus Altbeständen von Prof. Dr. W. Grahn) mit Aceton gewaschen, zweimal mit wenig Aceton gekocht und die Suspension nach dem Abkühlen filtriert wird. Die so von mir für das Tetrafluoroborat **22** erzielte Ausbeute lag bei 42 %. Nach BROOKER et al.^[75] ist das reine Produkt über die Anilinoverbindung **23** zugänglich:



Die Literaturlausbeute für **23** beträgt 54 %; für die zu **22** führende Acetylierung von **23** sind keine Ausbeuten angegeben. Das auf diesem Wege gereinigte **22** war aber nicht sauberer als das nach dem obigen Verfahren erhaltene Rohprodukt. Letzteres wurde daher für die Cyaninsynthesen eingesetzt.

3.3. Darstellung von Cyaninfarbstoffen durch Aufbaureaktionen

Mit den im vorangegangenen Kapitel aufgelisteten Synthone wurden nach den in Kapitel 3.1. vorgestellten Synthesemethoden (Methoden 1 bis 6) reine Cyaningrundkörper, mono- und bis-endgruppenhalogenierte Cyaninfarbstoffe hergestellt. Alle diese durch die Aufbaureaktionen erhaltenen Produkte sind wiederum als Synthone für direkte Funktionalisierungen am "fertigen" Chromophor zu betrachten.

Anmerkung:

Durch eine CAS-Online Recherche zu Synthesebeginn der gewünschten endgruppenhalogenierten Cyanine war mir bekannt, daß alle von mir hergestellten unsymmetrisch endgruppenhalogenierten Cyanine in einem Patent von 1988 zur Elektrophotographie der Fa. Ricoh Co.^[95] mit anderen Gegenionen (BPh_4^- , Sulfonate) angegeben wurden.

Alle hier durch Aufbaureaktionen synthetisierten endgruppenhalogenierten Cyanine der Indolreihe sind wahrscheinlich literaturbekannt. Die symmetrischen endgruppenhalogenierten Indocarbo- und Indodicarboyanine wurden bei einer CA-Suche über die jeweiligen Summenformeln im Vorfeld der Syntheseplanung nicht gefunden! Durch Zufall stieß ich im April 1996 beim Blättern im CA-Band *III* von **1989** auf einige Patente über Cyaninfarbstoffe, die auch die hier dargestellten symmetrischen und unsymmetrischen halogenierten Indocarbo- und Indodicarbocyanine mit den von mir benutzten Gegenionen einschließen würden.

In einem weiteren Patent von 1989 zur optischen Datenspeicherung der Fa. Taiyo Yuden Co.^[96f] werden wahrscheinlich neben vielen anderen Substituenten alle möglichen Kombinationen von Halogensubstituenten sowohl in den Endgruppen als auch in der Methinkette des Indocarbocyanins sowie aller Gegenionen abgedeckt. Letzteres gilt auch für die von mir hergestellten endgruppenhalogenierten Indodicarbocyanine. Diese Verbindungen werden wahrscheinlich gleich in sechs Patenten von 1989 zur optischen Datenspeicherung der Fa. Taiyo Yuden Co.^[96a-f] mit nahezu allen möglichen Gegenionen abgedeckt. Es war nicht genau ersichtlich, ob diese patentierten Cyanine überhaupt synthetisiert oder nur als mögliche Kandidaten für optische Speichermaterialien patentiert wurden.

Alle von mir gewonnenen Halogenderivate der Cyanine stellen überwiegend Zwischenstufen auf dem Weg zu ketten- oder endgruppenfunktionalisierten Cyaninen dar. Aufgrund der in den Patenten^[95, 96a-f] nicht ersichtlichen Synthesemethoden und fehlenden

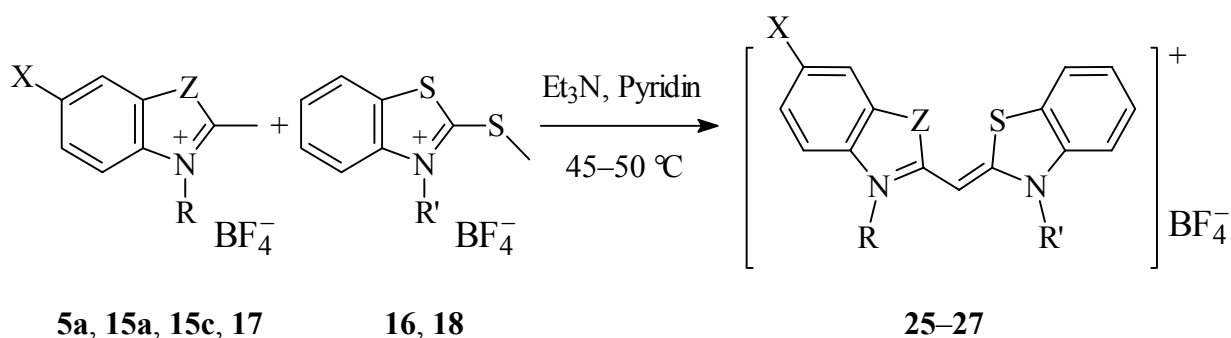
3.3.1. Monomethin-Cyanine

Tab. 6: Endgruppensubstituent X, Reaktionsdauer t, Reaktionstemperatur ϑ , Ausbeuten, Schmelzpunkte und Literaturdaten - falls vorhanden - der nach der Methode 1 synthetisierten Indocyanine **24a–24c**.

Cyanin	X	t	ϑ	Ausb.	Schmp.	Literatur	
						Ausb.	Schmp.
		[h]	[°C]	[%]	[°C]	[%]	[°C]
24a	H	2	90	52	246–247	40	247.5–248.5 ^[88]
24b	Cl	2	90	41	204–205	—	—
24c	Br	2	90	40	248–249	41	248 ^[56]

Die erzielten Ausbeuten entsprechen in etwa denen der Literatur^[66, 88]. Das endgruppenbromierte Indocyanin **24c** habe ich bereits in meiner Diplomarbeit beschrieben^[56].

Zur Darstellung der Thiacyanine und eines Indothiacyanins wurde die in Kapitel 3.1. beschriebene *Thioethermethode* (Methode 2) benutzt. Durch Kondensation der in Tab. 7 angegebenen Iminiumsalzpaare wurden die Monomethin-Cyanine **25–27** erhalten. Angaben über Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und Schmelzpunkte erteilt Tab. 7.



Tab. 7: Endgruppensubstituent X, Endgruppenparameter Z, Alkylreste R und R', Reaktionsdauer t, Ausbeuten, Schmelzpunkte und Literaturdaten - falls vorhanden - der nach Methode 2 synthetisierten Thiacyanine **26–27** und des Indothiacyanins **25**.

Cyanin	X	Z	R	R'	Iminium- salze	t [h]	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	Literatur	
									Ausb. [%]	Schmp. [°C]
25	H	CMe ₂	Me	Et	5a, 16	4	69	213–214	10	240 ^[97] (als ClO ₄ [−])
26	H	S	Me	Me	17, 18	3	42	334–336 (Zers.)	79	219 (Zers.) ^[98]
27a	H	S	Et	Et	15a, 16	3	36	337–339 (Zers.)	46	244.5 (Zers.) ^[98]
27b	Br	S	Et	Et	15c, 16	3	54	333–335	—	—

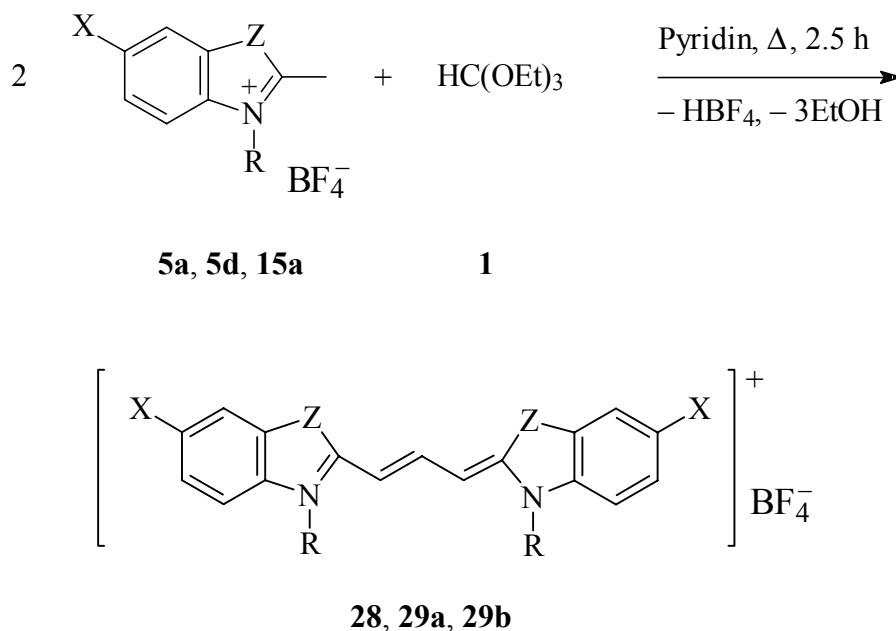
Die symmetrischen Thiacyanine **26** und **27a** sind literaturbekannt^[98], das endgruppen-gemischte Indothiacyanin **25** ist als Perchlorat bereits 1949 von KENDALL und SUGGATE^[97] beschrieben worden. Das endgruppenbromierte Thiacyanin **27b** ist neu.

3.3.2. Trimethin-Cyanine

Symmetrische und unsymmetrische Trimethin-Cyanine wurden nach dem *Orthoester-Verfahren* (Methode 3) und nach der *Diphenylformamidinmethode* (Methode 4) gewonnen (vgl. Kapitel 3.1).

Drei symmetrische Trimethin-Cyanine wurden nach der Methode 3 hergestellt. Von diesen sind das Thiacarboxyanin **28** und das Indocarboxyanin **29a**, die aus dem Benzothiazoliumsalz **15a** bzw. dem Indoliniumsalz **5a** hergestellt wurden, literaturbekannt^[99, 100]. Synthone,

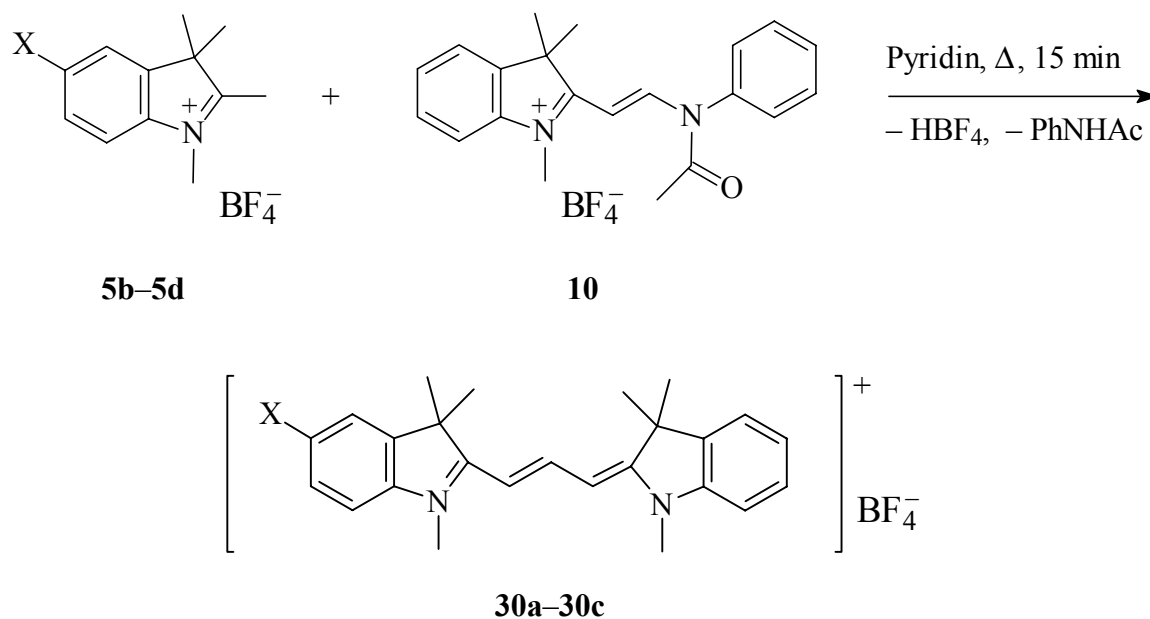
Ausbeuten, Schmelzpunkte und Literaturdaten - soweit vorhanden - sind in Tab. 8 zusammengefaßt.



Tab. 8: Endgruppensubstituent X, Endgruppenparameter Z, Alkylreste R, Synthone, Ausbeuten, Schmelzpunkte und die dazugehörigen Literaturdaten - soweit vorhanden - der nach Methode 3 synthetisierten symmetrischen Indocarbocyanine **29a** und **29b** sowie des Thiocarbocyanins **28**.

Cyanin	X	Z	R	Synthon	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	Literatur	
							Ausb. [%]	Schmp. [°C]
28	H	S	Et	15a	64	266–269	—	— ^[99]
29a	H	CMe ₂	Me	5a	51	223–226	—	227– 229 ^[100]
29b	I	CMe ₂	Me	5d	48	281–282	—	— ^[96f]

Die unsymmetrischen Indocarbocyanine **30a–30c** habe ich nach Methode 4 in guten Ausbeuten analysenrein erhalten. Möglicherweise sind diese Gegenstand eines Patents der Fa. Taiyo Yuden Co. über Materialien zur optischen Datenspeicherung^[96f] (vgl. Kapitel 3.3.). Synthone, Ausbeuten und Schmelzpunkte sind in Tab. 9 zusammengefaßt.



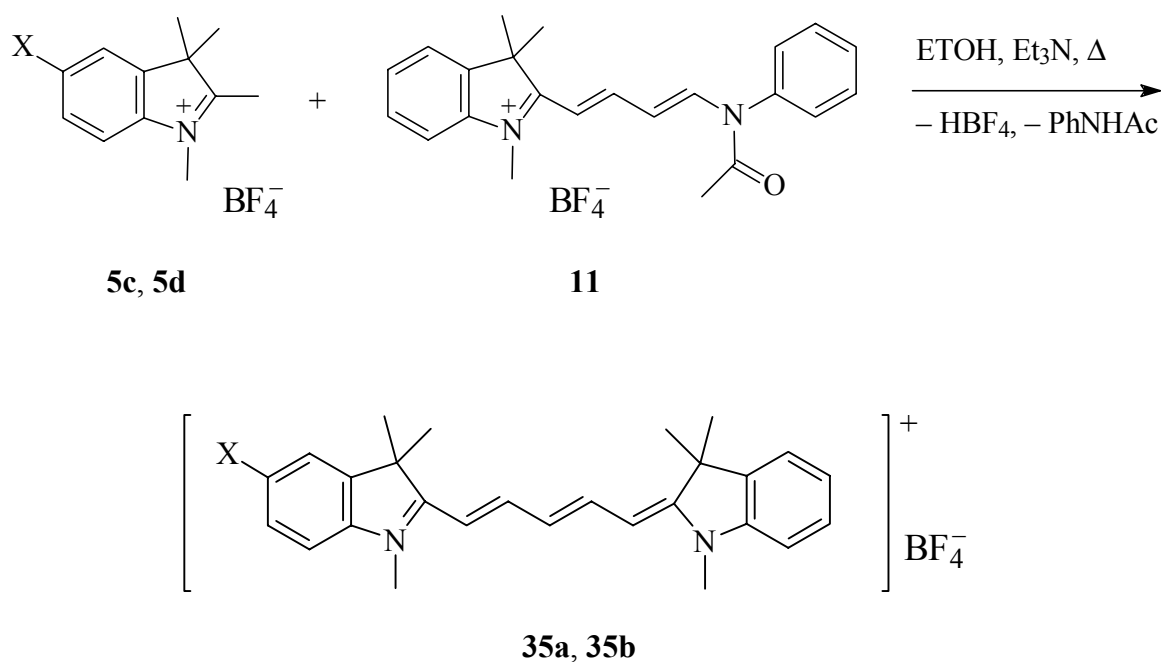
Tab. 9: Endgruppensubstituent X, Quartärsalz-Synthon, Ausbeuten, Schmelzpunkte der nach der Methode 4 synthetisierten unsymmetrischen Indocarbocyanine **30a–30c** (keine Angaben in der Literatur^[96f]).

Cyanin	X	Synthon 5	Ausb. [%]	Schmp. [°C]
30a	Cl	b	66	260–261
30b	Br	c	71	260–261
30c	I	d	54	276–277

Tab. 10: Endgruppensubstituent X^1 , Kettensubstituent X^2 , Endgruppenparameter Z, Alkylreste R, Endgruppen-Synthone, Ketten-Synthone, Ausbeuten, Reaktionsdauer t, Reaktionstemperatur ϑ , Schmelzpunkte und Literaturdaten - soweit vorhanden - der nach Methode 5 synthetisierten symmetrischen Dicarbocyanine **32–34**.

Cyanin	X^1	X^2	Z	R	Synthone	t	ϑ	Ausb.	Schmp.	Literatur	
										Ausb.	Schmp.
						[h]	[°C]	[%]	[°C]	[%]	[°C]
32	H	H	S	Et	15a, 31a	3.5	90–95	52	272– 274	—	— ^[99]
33a	H	H	CMe ₂	Me	5a, 31a	3.5	90–95	68	258– 261	—	— ^[99]
34a	H	Br	CMe ₂	Me	5a, 31b	3.5	90–95	38	229– 230	58	231– 232 ^[83]
34b	H	I	CMe ₂	Me	5a, 31c	1	80	8	245– 248	20	242– 249 ^[82]
33b	Br	H	CMe ₂	Me	5c, 31a	3.5	90–95	57	282– 283	—	— ^[96a–f]
33c	I	H	CMe ₂	Me	5d, 31a	3.5	90–95	55	290– 291	—	— ^[96a–f]

Nach der Methode 6 (Kapitel 3.1.) ließen sich die unsymmetrischen Indodicarbocyanine **35** gewinnen, deren eine Endgruppe im Hinblick auf spätere Funktionalisierungen einen Halogensubstituenten trägt. Die Darstellung gelang durch Umsetzung der Indoliniumsalze **5c** bzw. **5d** mit dem *N*-acetanilino-1,3-butadienyl Quartärsalz **11** in Anlehnung an eine Vorschrift von BROOKER et al.^[75]. Die Ausbeuten von 65 bzw. 70 % sind als gut einzustufen. Synthone, Reaktionszeiten, Ausbeuten und Schmelzpunkte sind in Tab. 11 zusammengefaßt.



Tab. 11: Endgruppensubstituent X, Quartärsalz-Synthon **5**, Reaktionsdauer t, Ausbeuten und Schmelzpunkte der nach Methode 6 synthetisierten unsymmetrischen Indodicarbocyanine **35** (keine Literaturdaten verfügbar^[96a–f]).

Cyanin	X	Synthon 5	t [min]	Ausb. [%]	Schmp. [°C]
35a	Br	c	20	65	282–284
35b	I	d	20	70	257–258

3.4. Darstellung von *meso-Aza-Cyaninfarbstoffen*

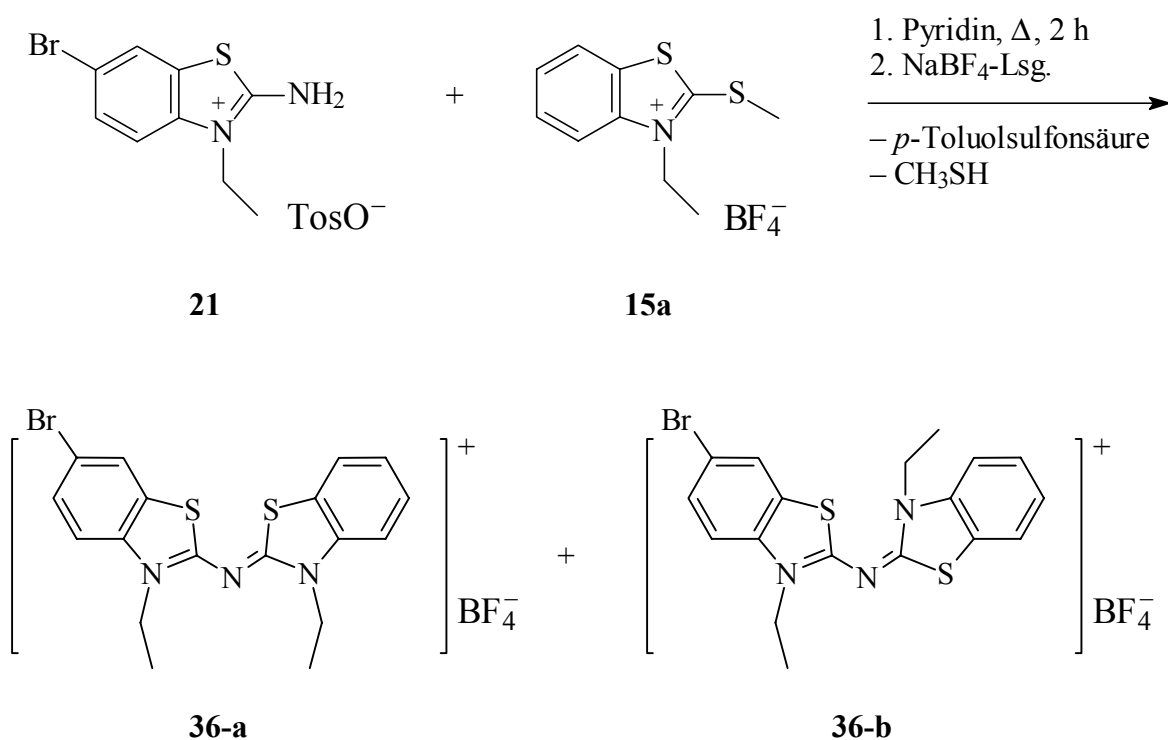
Ein wichtiges Ziel war die Bereitstellung einer homologen Reihe literaturbekannter *meso-Aza-Cyanine*, um den Einfluß eines Stickstoffatoms in der Methinkette auf das (nicht)linear optische Verhalten des Cyaninchromophors untersuchen zu können.

Die Synthesen erfolgten nach bekannten Verfahren^[49–52]. Bei einigen Versuchsdurchführungen wichen jedoch die eigenen experimentellen Erfahrungen von denen der Literatur erheblich ab. Das literaturbekannte Gegenion Iodid wurde gegen das inerte Tetrafluoroborat ausgetauscht, um Einflüsse möglicher Charge-Transfer-Wechselwirkungen zwischen Kation und Anion auf das optische Verhalten zu unterbinden. Neu ist das unsymmetrische monobromierte *meso-Aza-Thiacyanin* **36**.

3.4.1. *Meso-Aza-Thiacyanine* **36** und **37**

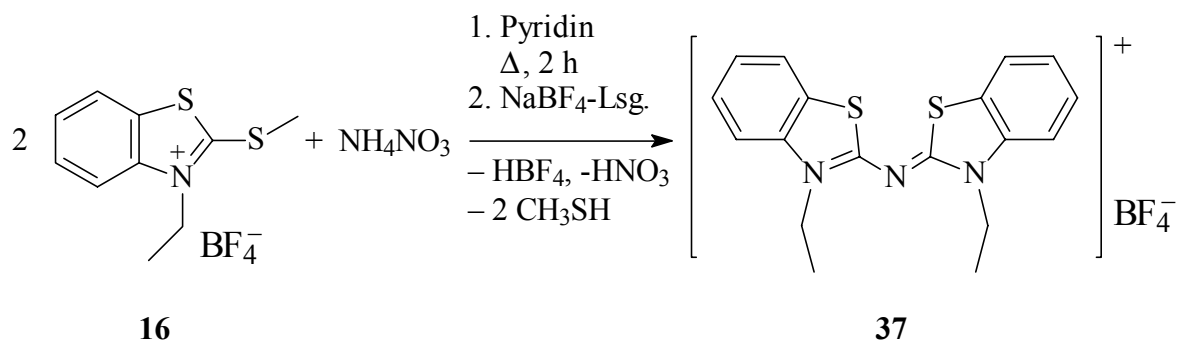
Von den hergestellten *meso-Aza-Thiacyaninen* ist **36** unsymmetrisch und **37** symmetrisch.

Das monobromierte *meso-Aza-Cyanin* **36** habe ich in Anlehnung an ein Patent von KENDALL^[49] durch Kondensation des 2-Aminobenzothiazoliums Salzes **21** mit dem 2-Methylmercapto-benzothiazoliums Salz **16** und anschließender Ausfällung aus Natriumtetrafluoroboratlösung in 59proz. Ausbeute als analysenreines Tetrafluoroborat mit einem scharfen Schmelzpunkt von 290–291 °C erhalten. Interessanterweise zeigte das 400 MHz-¹H-NMR Spektrum neben den erwarteten Signalen noch weitere mit den gleichen Aufspaltungsmustern der Hauptsignale. Diesen Effekt zeigt besonders deutlich die bromierte Endgruppe. Für diese weist das ¹³C-NMR-Spektrum ebenfalls leicht verschobene Signale geringer Intensität für die Kohlenstoffatome C-4 bis C-8 auf. Das Auftreten der zusätzlichen NMR-Signale unter Berücksichtigung weiterer Befunde, wie der einwandfreien Elementaranalyse und des massenspektrometrischen Nachweises, von nur einer Verbindung kann dadurch erklärt werden, daß das Cyanin **36** als Gemisch der Konformere *all-trans* **36-a** und *mono-cis* **36-b** vorliegt (vgl. Kapitel 6.4.4., ¹H-NMR-Spektrum).



Für diese Interpretation spricht auch die Beobachtung von FRIEDRICH^[104], daß das *N*-Methyl-Derivat des *meso*-Aza-Thiacyanins **37** vorwiegend die *mono-cis*-Form einnimmt. Das ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelte Mengenverhältnis von *all-trans*-Form **36-a** zu *mono-cis*-Form **36-b** beträgt ungefähr 4:1.

Die Synthese des symmetrischen *meso*-Aza-Thiacyanins **37** erfolgte ebenfalls in Anlehnung an KENDALL^[50].

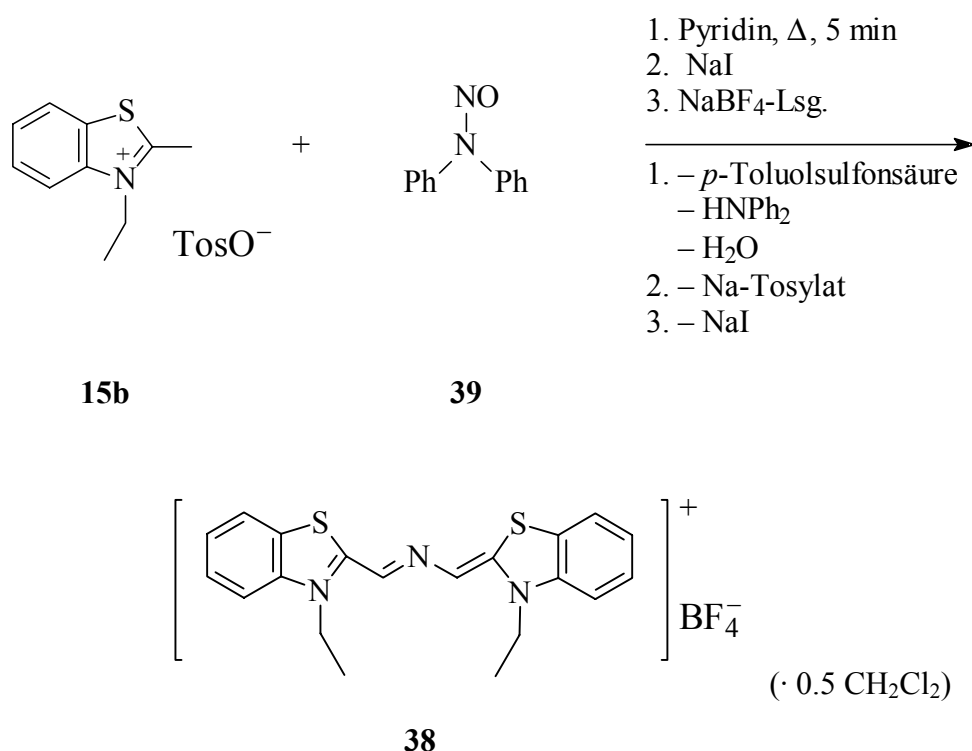


In Abwandlung der Literaturangaben^[50] habe ich das Benzothiazoliumsalz **16** eingesetzt, das statt einer *N*-Methyl- eine *N*-Ethylgruppe trägt und als Gegenion Tetrafluoroborat statt

Tosylat besitzt. Das erhaltene symmetrische *meso*-Aza-Thiacyanin **37** weist im Gegensatz zum entsprechenden unsymmetrischen Cyanin **36** interessanterweise keine zusätzlichen Signale in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren auf. Das in 22proz. Ausbeute zugängliche, analysenreine Tetrafluorborat-Derivat **37** hat einen scharfen Schmelzpunkt von 264 °C.

3.4.2. *Meso*-Aza-Thiacarbocyanin **38**

Das nächst höhere Homologe von **37**, das *meso*-Aza-Thiacarbocyanins **38**, wurde nach BROOKER^[51] hergestellt, der eine einproz. Reinausbeute (!) des Iodids angibt.



Nach der Literaturangabe wird die Reaktion zweier Äquivalente *N*-Ethyl-Benzothiazol-Quartärsalz **15b** mit einem Äquivalent *N*-Nitroso-diphenylamin **39** in siedendem Pyridin durchgeführt, mit dem Hinweis, daß das entstehende *Aza*-Produkt in heißem Pyridin nicht stabil ist. Das aus der Reaktionslösung mit Diethylether ausgefällte Rohprodukt ist von BROOKER durch Umfällen in das Iodid-Derivat überführt und der nach Kühlung der methanolischen Lösung abfiltrierte Feststoff mit Wasser und Aceton gewaschen worden.

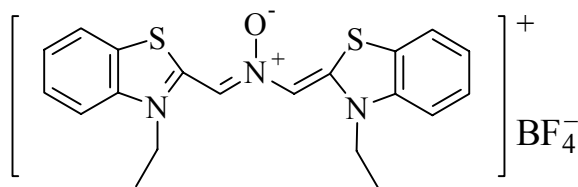
Das so erhaltene Produkt wurde aus Pyridin umkristallisiert, in dem es nicht stabil ist. Der Schmelzpunkt des Farbstoffs ist mit 297–298 °C angegeben. Ein analysenreines Produkt ist von BROOKER^[51] durch Umkristallisation aus Essigsäureanhydrid erhalten worden.

Von mir wurde unter genauer Beachtung der BROOKERschen Vorschrift mehrfach versucht, das gewünschte Tetrafluoroborat **38** durch Umfällen des zunächst vorliegenden Iodids von **38** analysenrein zu erhalten, was jedoch nicht gelang. Wurde aber das Iodid von **38** durch mehrere Waschsequenzen mit verschiedenen inerten Lösungsmitteln und Wasser gereinigt und anschließend in das Tetrafluoroborat **38** umgewandelt, so erhielt ich nach mehreren Soxhlet-Extraktionen mit verschiedenen Lösungsmitteln ein analysenreines Produkt, das 50 mol-% Dichlormethan enthielt. Die Ausbeute betrug nur 0.3 %, der Schmelzpunkt lag bei 303–305 °C (Zers.). Das UV/VIS-Spektrum von **38** in Methanol stimmt mit dem von BROOKER^[51] angegebenen weitgehend überein.

Zur Untersuchung der nichtlinear optischen Eigenschaften von **38** ist ungefähr die Hälfte einer bis auf Lösungsmiteinschlüsse NMR-sauberen benzolischen Extraktionscharge verwendet worden. Dieses grüne Produkt enthielt nach Ausweis des ¹H-NMR-Spektrums (in [D₆]DMSO) 44 mol-% Benzol und 8 mol-% Dichlormethan.

Das FAB-(+)-Massenspektrum zeigt neben dem erwarteten Kationsignal (366 u) mit nur 10 Prozent Intensität ein um 16 Masseneinheiten (Sauerstoff) erhöhtes Hauptsignal (Basis-peak).

Dieser Befund kann wie folgt gedeutet werden: 1. Es liegt das *N*-Oxid **38-a** des *meso*-Aza-Thiacarbocyanins **38** vor. 2. Während der Massenspektrenaufnahme ist das Cyanin **38** in das *N*-Oxid **38-a** transformiert worden.



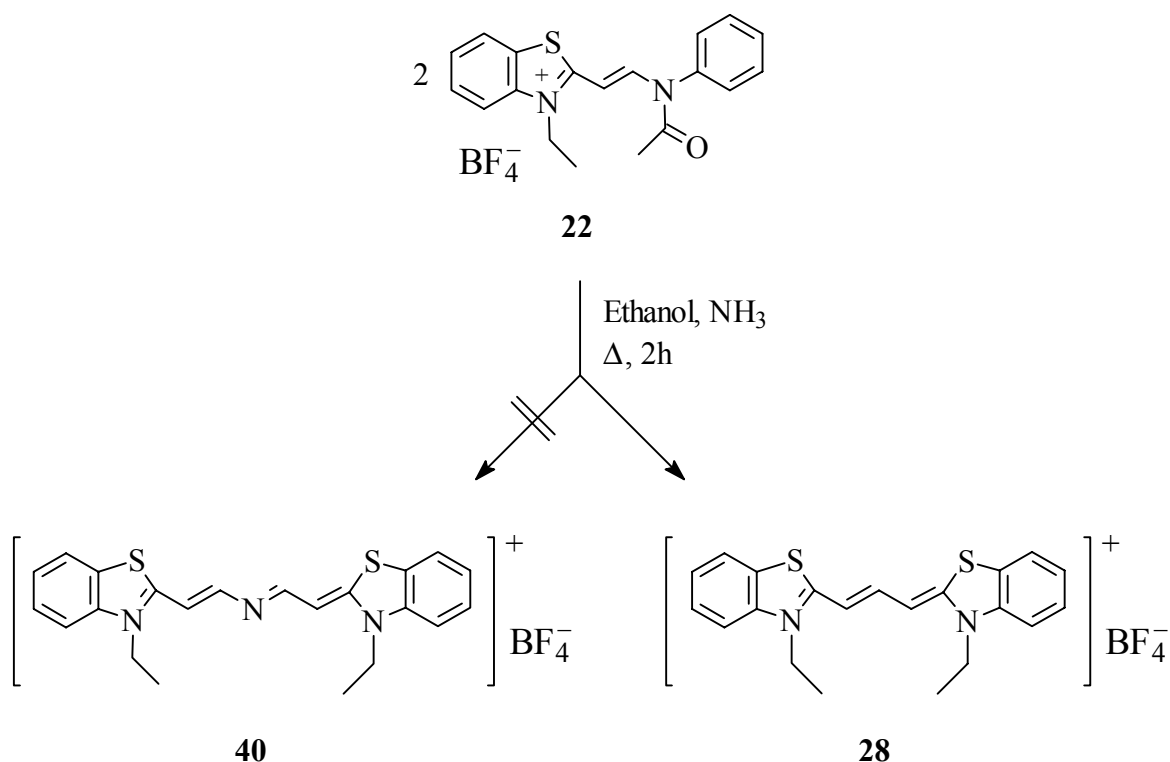
38-a

Für die zweite Erklärung sprechen die passende Elementaranalyse, die gleichen UV/Vis-Daten wie die der Literatur^[51], keine IR-Bande eines *N*-Oxids und der γ -Wert, der gut zu denen der anderen *meso*-Aza-Cyaninen paßt.

3.4.3. *Meso-Aza-Thiadicarbocyanin 40*

Zur Synthese des *meso-Aza-Thiadicarbocyanins* **40** standen zwei literaturbekannte Vorschriften zur Verfügung: Nach MUKHERJEE et al.^[105] sind nur symmetrische *meso-Aza-Pentamethin-Cyanine* zugänglich, und nach BROOKER^[52] können symmetrische oder unsymmetrische *meso-Aza-Pentamethin-Cyanine* präpariert werden. Beide Methoden habe ich verwendet.

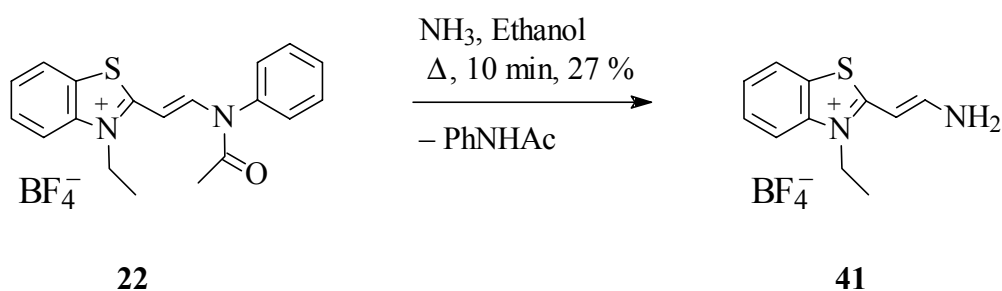
Trotz wiederholter Durchführung und strenger Einhaltung der Reaktionsbeschreibung konnte das gewünschte **40** nach der Methode von MUKHERJEE et al.^[105] nicht erhalten werden. Es wurde stattdessen immer nur das fast farbgleiche Thiadcarbocyanin **28** in einer Ausbeute von 31 % isoliert, das NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch nachgewiesen wurde.



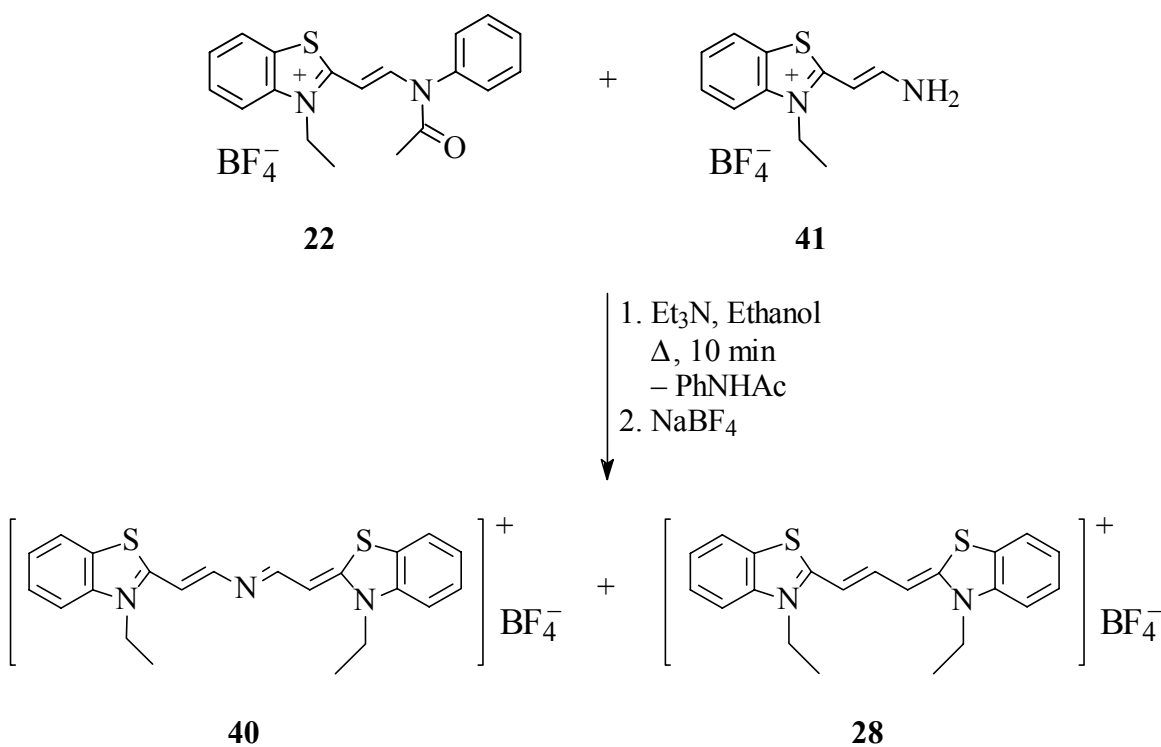
Die von MUKHERJEE et al.^[105] angegebenen Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte der Elementaranalyse sind sowohl mit dem gewünschten *meso-Aza-Thiadicarbocyanin-iodid* als auch mit dem Thiadcarbocyanin-iodid zu vereinbaren. Vermutlich haben die Autoren, wie ich auch, nicht das *meso-Aza-Thiadicarbocyanin* sondern nur das Thiadcarbocyanin **28** isoliert.

Die fast identischen längstwelligsten Absorptionsmaxima beider Verbindungen könnten die Autoren zu dieser Fehlinterpretation veranlaßt haben.

Ich habe daher zur Synthese des gewünschten Farbstoffs **40** eine Methode von BROOKER^[52] eingesetzt. Wie ich feststellte, entsteht hier neben dem *meso*-Aza-Thiadicarbocyanin **40** in nicht unerheblicher Menge auch das Thiadicarbocyanin **28**. Das Thiadicarbocyanin **28** konnte säulenchromatographische aus dem Produktgemisch entfernt werden. Bei der Synthese von **40** wurde zunächst aus der Benzothiazolreihe das Endgruppen-Synthon **22** nach BROOKER^[52] in das 2-Aminovinyl-benzothiazolium-tetrafluorborat **41** umgewandelt.



Die anschließende Umsetzung von **22** mit **41** lieferte ein Gemisch aus den Cyaninen **40** und **28**.



Nach deren säulenchromatographischen Trennung wurden die gewünschten Produktfraktionen getrocknet. Der verbleibende rotviolette Rückstand wurde in Dichlormethan gelöst und nacheinander je zweimal mit wäßriger Natriumtetrafluoroboratlösung und destilliertem Wasser geschüttelt. Eine Heißextraktion mit Methanol lieferte in 20proz. Ausbeute das nahezu analysenreine Produkt **40** vom Schmp. 226–227 °C.

Im FAB-(+)-Massenspektrum von **40** erscheint bei m/z 392 der Basispeak, der vom Cyaninkation herrührt. Nach ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren muß mindestens eine weitere ähnliche Verbindung vorhanden sein. Die Strukturen der Nebenprodukte konnten nicht aufgeklärt werden. Das Vorliegen von Edukten wurde ausgeschlossen. Nach dem Massenspektrum ist aber das Vorliegen eines möglichen Isomerengemisches möglich. Bei der Bestimmung des γ -Wertes wurde die ^1H -NMR-spektroskopisch ermittelte Reinheit von nur 80 Prozent angenommen. Die Ausbeutebestimmung basiert auf dem Vorliegen einer reinen Substanz.

3.5. Direkthalogenierung von Cyaninen

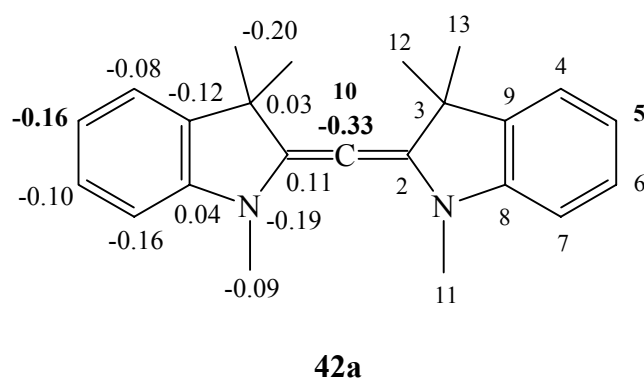
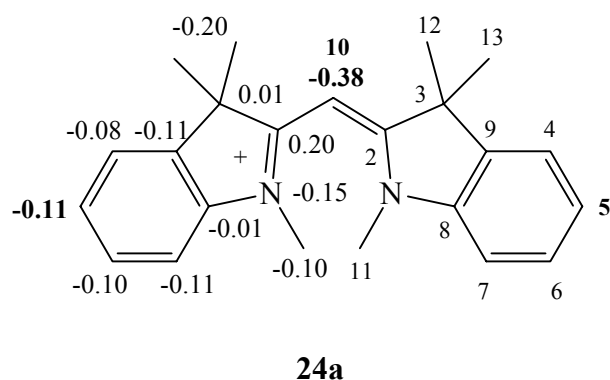
In Kapitel 3.3. wurden bereits neben den Stammverbindungen der Cyanine auch einige ihrer durch Aufbaureaktionen gewonnenen Halogenderivate vorgestellt. Weitaus größeres Interesse beansprucht jedoch eine mögliche gezielte Halogenierung am Cyanin selbst. Sie stellt ein sehr elegantes, attraktives und bisher wenig beachtetes Verfahren zur Herstellung halogenierter Cyanine dar. Der amphiphile Charakter von Cyaninketten ermöglicht den Angriff sowohl von Elektrophilen als auch Nukleophilen. Auch eine Mehrfachsubstitution wurde in Einzelfällen beobachtet. Andererseits sind über die allenbildende Deprotonierung des Indocyanins **24a** und anschließender Einwirkung von elektrophilem Fluor^[56], Brom^[98] und Iod^[106] *meso*-halogenierte Indocyanine zugänglich. Mit der Umsetzung des reinen Indocyanins **24a** mit elektrophilem Chlor (*N*-chlorodisulfonimid) gelang RHEINHEIMER^[106] 1983 erstmals die direkte Kettenchlorierung von **24a**. 1981 beschrieb STEIGER^[55] die Synthese eines *meso*-bromierten Monomethin-Cyanins der Benzothiazolreihe aus **26** durch Bromierung der Cyaninkette mit *N*-Bromosuccinimid. Bekannt sind bereits Halogenierungen einfacher Streptomethin-Cyanine^[64, 107–109].

Bereits im Rahmen meiner Diplomarbeit^[56] gelang mir die Endgruppenbromierung des Indocyanins **24a** und des Indocarbocyanins **29a** durch elementares Brom in Gegenwart von Eisenpulver. Eine Iodierung von **24a** war durch eine Umsetzung mit Iodmonochlorid erfolgreich. Eine unerwünschte Nebenreaktion dieser Endgruppeniodierung ist die gleichzeitige Chlorierung der Methinkette. Der Chlorsubstituent ließ sich nicht wieder abspalten.

Betrachtet man die bei Geometrieoptimierung der "Skelette" durch semiempirische Rechnungen mit dem Programmpaket VAMPC^[41] (AM1-Methode mit PRECISE-Kriterium) erhaltenen einzelnen Atomkernladungen des Indocyanins **24a** und die des daraus nach GRAHN^[88] gewinnbaren Allens **42a**, dann sollten beide Verbindungen gegenüber Elektrophilen ähnlich reagieren. Aus Fig. 1 sind alle berechneten partiellen Kernladungen (linke Molekülseiten) und die dazugehörige Kernnumerierung (rechte Molekülseiten) zu entnehmen. Die für die Direkthalogenierung und Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen Substituenten und dem Chromophor interessanten Positionen sind fett hervorgehoben. In beiden Verbindungen trägt der *meso*-Kettenkohlenstoff die negativste Partialladung und sollte daher von Elektrophilen bevorzugt angegriffen werden.

In den Endgruppen zeigt bei beiden Molekülen der mit dem Cyaninchromophor bzw. der Aminogruppe konjugationsfähige Kohlenstoff C-5 die relativ größte negative Partialladung. Aus diesem Grund und aus sterischen Gesichtspunkten ist diese Kohlenstoffposition für eine direkte Halogenierung prädestiniert.

Fig. 1: Berechnete Partialladungen der Kerne des Kations vom Indocyanin **24a** und des Allens **42a** (Programmpaket VAMPC^[41], AM1-Methode mit PRECISE-Kriterium).

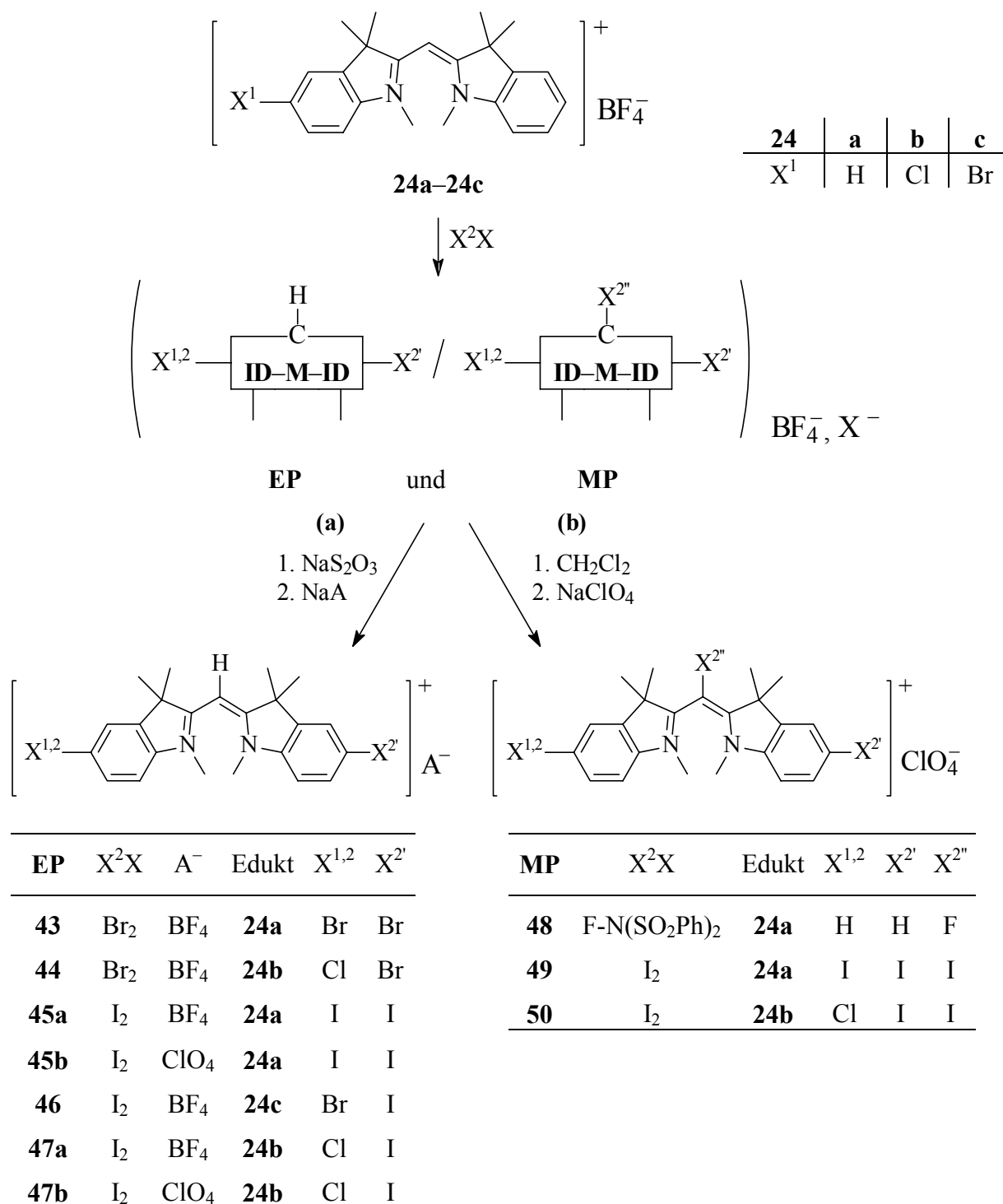


Berechnungen der höheren Homologen des Indocyanins **24a**, Cyanine **29a** und **33a**, und der Stammcyanine mit Benzothiazolendgruppen nach der gleichen Methode zeigen für die Kernladungen prinzipiell ähnliche Verteilungen. Bei allen Cyaninen erscheint auf Grund der größten Ladungsdichten die zum heterozyklischen Stickstoff *para*-ständige Position für

einen Angriff von Elektrophilen geeignet. In den Methinketten besitzen jeweils die Methin-Kohlenstoffatome C-10 bzw. C-12 eine negative Partialladung, C-2 bzw. C-11 dagegen eine positive. Die Ladungsalternanz der Cyaninchromophore wird durch die Berechnungen einigermaßen gut wiedergegeben, und die eigenen Rechenergebnisse stehen zu denen der Literatur nicht im Widerspruch^[110]. Die PM3-Methode scheint bei den Cyaninen, u.a. aufgrund der nur schlechteren Wiedergabe des richtigen Vorzeichens der partiellen Ladung am heterozyklischen Stickstoff, nur in Einzelfällen bei der Vorhersage von Molekülgeometrien der AM1-Methode überlegen zu sein (Kapitel 4.3.).

3.5.1. Direkthalogenierung von Monomethin-Cyaninen

Umgesetzt wurden größtenteils Indocyanine **24a–24c** mit Brom und Iod. Zusätzlich soll das Indocyanin **24a** direkt fluoriert werden. Das Indocyanin **24a** und die sich davon ableitende monohalogenierte Derivate **24b** und **24c** wurden als Modellverbindungen verwendet. Mit gutem Erfolg gelang es, die meisten gewünschten ketten- und/oder endgruppenhalogenierten Cyanine als Produkte zu erhalten. Problemlos und in guten Ausbeuten wurden teilweise die gewünschten endgruppenhalogenierten Produkte (**EP**) erhalten. Zusätzlich sind die *meso*-halogenierten Produkte (**MP**) gezielt isoliert worden, die als Zwischenprodukte anfallen^[56]. Ein am Ende der Reaktion vorliegendes Produktgemisch aus **EP** (im Falle der Umsetzung mit elektrophilem Fluor liegt nur das Edukt neben dem **MP** vor) und **MP** wird im Schema 5 in der vereinfachten "Kastenkurzschreibweise" dargestellt. Schema 5 gibt die Umsetzungen wieder, die zu halogenierten Endprodukten geführt haben. Die Halogenmenge wurde so bemessen, daß jeder der möglichen Angriffspunkte (C-5, C-5' und C-10) attackiert werden konnte.



Schema 5: Gelungene Umsetzungen von Indocyaninen mit Brom, Iod und elektrophilem Fluor. Isolierung des reinen **Endgruppen-Produktes (EP)** und Isolierung des *meso*-Produktes (**MP**). Im Falle von $X^1 = H$ wird aus $X^1 = X^2$. X^2 ist in den Produkten je nach Position als X^2 , $X^{2'}$, $X^{2''}$ differenziert. Im Falle der Fluorierung bleiben $X^{1,2}$ und $X^{2'} = H$. BF_4^- , X^- gibt das in der Reaktionslösung vorliegende Anionengemisch wieder.

Aus den Tabellen in Schema 5 sind die Substitutionsmuster der Edukte und die der analysenrein erhaltenen Produkte zu entnehmen. Um Farbstoffe mit einheitlichen Gegenionen zu gewinnen, wurden vor dem Umkristallisieren Dichlormethanolösungen der Rohprodukte mit wäßrigen Lösungen der Natriumsalze mit den gewünschten Gegenionen geschüttelt. Genaue Angaben über die Reaktanden, Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und Schmelzpunkte enthält Tab. 12.

Tab. 12: Substituentenmuster, Anion, Reaktanden und Lösungsmittel, Reaktionsdauer t , Reaktionstemperatur ϑ , Ausbeuten, Schmelzpunkte und die durch Direkthalogenierung synthetisierten Indocyane **43–50**.

Cyantin	Anion	X ^{1,2}	X ^{2'}	X ^{2''}	Reaktanden	Lsgm.	t [h]	ϑ [°C]	Ausb. [%]	Schmp. [°C]
43	BF ₄ [−]	Br	Br	H	Br ₂	CHCl ₃	4	25	82	268–270 (Zers.)
44	BF ₄ [−]	Cl	Br	H	Br ₂	CHCl ₃	4	25	82	274–275
45a	BF ₄ [−]	I	I	H	I ₂ / PhI(O ₂ CCF ₃) ₂	CHCl ₃	1.) 2 2.) 3	0 25	41	279–281
45a	BF ₄ [−]	I	I	H	I ₂ /Ag ₂ SO ₄	EtOH	24	25	85	280–283
45b	ClO ₄ [−]	I	I	H	I ₂ /Ag ₂ SO ₄	EtOH	24	25	80	283–285
46	BF ₄ [−]	Br	I	H	I ₂ / PhI(O ₂ CCF ₃) ₂	CHCl ₃	1.) 2 2.) 3	0 25	38	264
46	BF ₄ [−]	Br	I	H	I ₂ /Ag ₂ SO ₄	EtOH	24	25	89	264–265
47a	BF ₄ [−]	Cl	I	H	I ₂ /Ag ₂ SO ₄	EtOH	24	25	83	265–268
47b	ClO ₄ [−]	Cl	I	H	I ₂ /Ag ₂ SO ₄	EtOH	24	25	78	278–279 (Zers.)
48	ClO ₄ [−]	H	H	F	F-N(SO ₂ Ph) ₂	CH ₂ Cl ₂	72	Δ	41	262–263
49	ClO ₄ [−]	I	I	I	I ₂ /Ag ₂ SO ₄	EtOH	24	25	6	255–257 (Zers.)
50	ClO ₄ [−]	Cl	I	I	I ₂ /Ag ₂ SO ₄	EtOH	24	25	7	242–245 (Zers.)

Die Reaktion des Indocyans **24a** mit *N*-Fluorobenzolsulfonimid gelang nur unvollständig. Es wurde ein Gemisch aus dem *meso*-Fluor-Derivat **48** und dem Edukt **24a** im

Mengenverhältnis 4:1 isoliert und mittels präparativer Schichtchromatographie aufgetrennt. Eine Endgruppenfluorierung konnte nicht beobachtet werden. Führt man die Fluorierung in siedendem Chloroform durch, so fällt das Produkt/Edukt-Verhältnis nicht günstiger aus. Wiederum wurden die Endgruppen nicht fluoriert. Vom Farbstoff **48** wurde eine Röntgenstrukturanalyse erhalten.

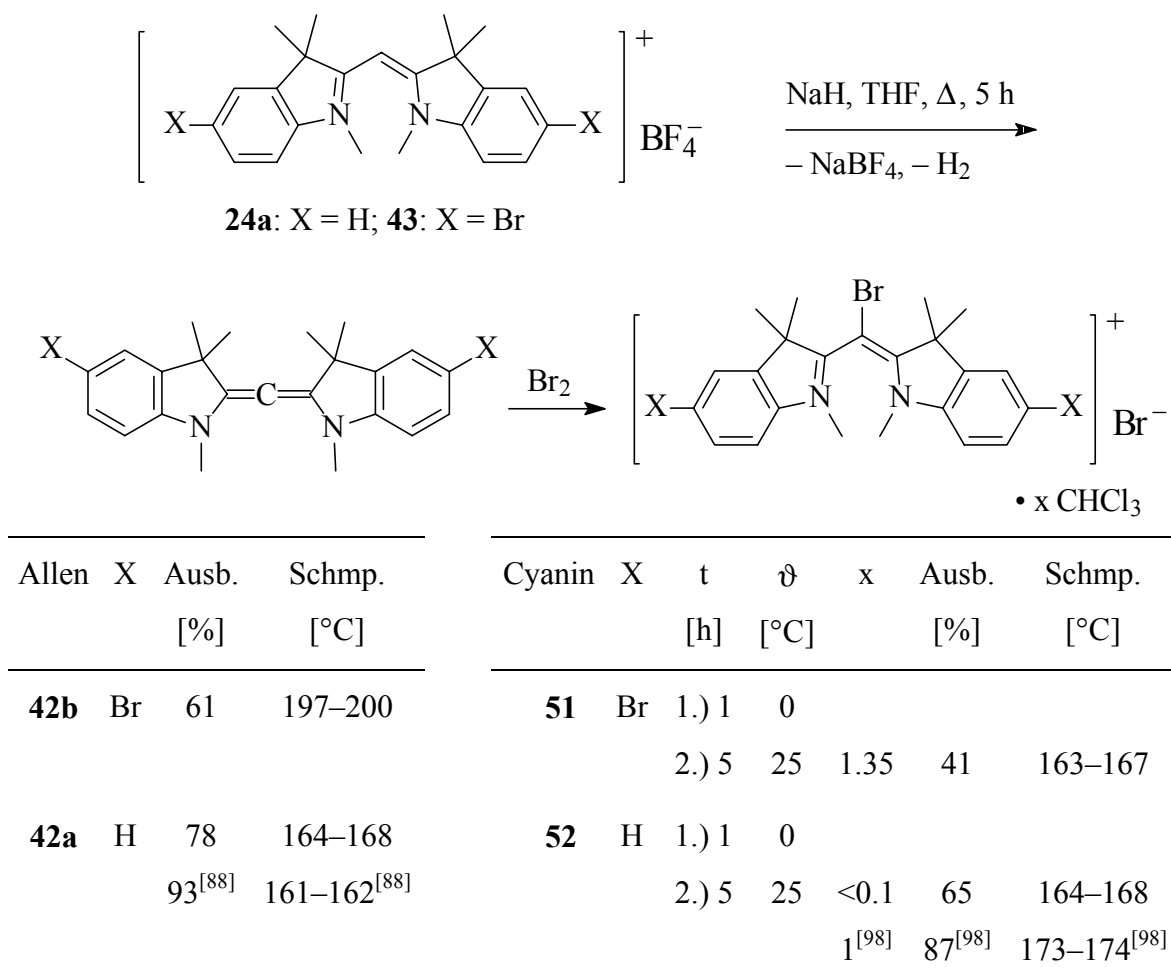
Die Indocyanine **24a** und **24c** konnten mittels zwei an die Literatur angelehnter Verfahren iodiert werden: durch Umsetzung mit Iod und Bis(trifluoacetoxy)phenyliodid in Chloroform^[111] und durch Einwirkung von Iod und Silber(I)sulfat in Ethanol^[112]. Ergiebigkeit und die Art der Aufarbeitung sprechen für das zweite Verfahren. Nur mit diesem wurde **24b** iodiert.

Erfreulicherweise ergeben die Bromierungen mit elementarem Brom und die Iodierungen mit Iod/Silber(I)sulfat der Indocyanine sehr gute Ausbeuten. Durch Schütteln von Dichlormethanolösungen der Rohprodukte, die neben dem dihalogenierten Produkt noch Anteile von zusätzlich in *meso*-Position halogenierten Verbindungen enthalten, mit wäßriger Natriumthiosulfatlösung kann neben Halogenresten das *meso*-ständige Halogen aus der Cyaninkette entfernt werden.

Aus den roten Reaktionsmischungen der Iodierung von **24a** und **24b** mit Iod/Silber(I)sulfat (Farbe durch Iod und *meso*-Iod-Produkt) der eigentlich gelben Indocyanine ließen sich durch Filtrieren und mehrfaches Waschen des Filterkuchens mit Ethanol und Dichlormethan in den letzten Waschgängen die roten *meso*-Iod Derivate **49** und **50** erhalten. Der Anionentausch gegen Perchlorat als Gegenion gelang trotz der großen Labilität des Iodsubstituenten in der Methinkette durch Schütteln der roten Dichlormethanolösungen mit wäßriger Natriumperchloratlösung. Nach dem Trocknen der Dichlormethanolösungen und Kristallisation nach der Gasdiffusionsmethode^[113] konnten im Falle der Triiodverbindung **49** geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Ausbeuten dieser beiden Vertreter (**49** und **50**) sind gering, jedoch aufgrund der Labilität des *meso*-Iods akzeptabel. Die NMR-Lösungen zeigten bereits nach einigen Stunden eine Iodabspaltung. Aus den gesammelten Waschlösungen ließen sich nur die in 5,5'-Position endgruppeniodierten Indocyanine **45a** und **47a** nach dem Aufarbeitungsweg (a) gewinnen.

Bei der Bromierung von Indocyaninen unter den von mir gewählten Bedingungen mit elementarem Brom in Chloroform konnten anhand der orangeroten Farben der Reaktionslösungen und der roten Produktflecken auf den DC's die *meso*-Brom Produkte zwar beobachtet werden, eine Isolierung gelang aber nicht.

Weder bei den Iodierungen noch bei der Bromierung des Indocyanins **24a** wurde beim äquimolaren Einsatz von Cyanin und Halogen das nur in *meso*-Position halogenierte Produkt ($X^{1,2}/X^{2'} = H$, $X^{2''} = Br$, Schema 5) über die Aufarbeitung nach Weg (b) rein erhalten. Laut DC-Kontrolle war neben dem gewünschten *meso*-Produkt **52** noch das Edukt vorhanden und bereits endgruppen- sowie endgruppen- und *meso*-halogenierte Produkte gebildet worden. Das *meso*-Brom Derivat **52** konnte auf diesem Wege nicht isoliert werden. Die Herstellung eines tribromierten Indocyanins gelang nur über den folgenden Umweg: Deprotonierung des 5,5'-Dibrom-Indocyanins **43** unter Bildung des neuen 5,5'-Dibrom-Allens **42b** nach GRAHN^[88] (Schema 6) und anschließender Bromierung von **42b**.

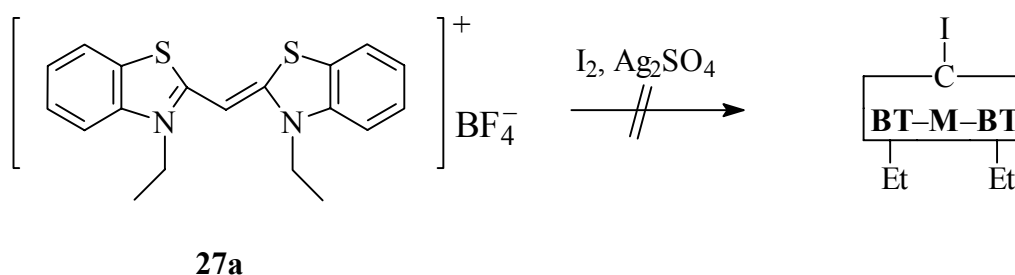


Schema 6: Darstellung von Allenen **42**^[88] und *meso*-Brom-Indocyaninen **51**, **52**^[98]. Die in den Endgruppen unsubstituierten Verbindungen (X = H) sind literaturbekannt^[88, 98]. Reaktionsdauer t, Reaktionstemperatur ϑ, Chloroformgehalte x, Ausbeuten und Schmelzpunkte.

Diese Brom-Addition an das Allen **42b** zur Erzeugung des 5,5',10-Tribrom-Indocyanins **51** erfolgte ebenfalls nach einer Synthesevorschrift von GRAHN^[98] für das nur in *meso*-Stellung bromierte Indocyanin **52**, das für weitere Untersuchungen auch hergestellt wurde. Das Schema 6 zeigt die Darstellung der beiden *meso*-Brom Derivate **51** und **52**. Durch Umkristallisation aus Chloroform fielen saubere Produkte an, die jedoch Chloroform in unterschiedlicher Menge enthielten. Die Daten der Darstellung, Ausbeuten und Schmelzpunkte der Allene und Cyanine sind in der Tabelle des Schemas 6 angegeben.

Die Anwendbarkeit der interessanten Iodierungsmethode mit Iod/Silber(I)sulfat in Ethanol wurde auch bei den Monomethinen mit Benzothiazolendgruppe(n) erkundet. Als Edukte fungierten das unsymmetrische Monomethin-Cyanin mit Indolin- und Benzothiazolendgruppe **25** sowie die Thiacyanine **26** und **27a**. Während sich Indocyanine glatt iodieren lassen, war das bei Thiacyaninen nicht der Fall. Selbst bei Siedehitze und einem großen Überschuß an Iodierungsreagenzien konnte keine Reaktion an den Benzothiazolendgruppen beobachtet werden.

Die Umsetzung des unsymmetrischen Indothiacyanins **25** lieferte wie die Indocyanine zwei isolierbare Produkte. Als Hauptprodukt wurde das nur an C-5 der Indolinendgruppe iodierte **53** erhalten und aus der roten Reaktionslösung das zusätzlich in der *meso*-Position iodierte rote **54**. Der Farbstoff **53** ist durch Heißextraktion mit Methanol analysenrein gewonnen worden. Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer ethanolischen Lösung durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels erhalten. Zur Reinigung von **54** ist wiederum die Gasdiffusionsmethode^[113] angewendet worden, die geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse mit sehr interessantem Ergebnis lieferte. Behandelt man die Thiacyanine **26** und **27a** (vgl. Kapitel 3.3.1.), die sich in den Endgruppen wie erwähnt nicht iodieren ließen, mit einem Äquivalent Iodierungsreagenz, so erzielt man ein auf den ersten Blick überraschendes Ergebnis. In beiden Fällen fielen rote Reaktionslösungen an. Dies ist ein Hinweis auf *meso*-Iodierung. Die Reaktionslösung des *N*-Ethyl-Derivats **27a** färbt sich dabei langsamer und weniger intensiv als die des *N*-Methyl-Derivats **26** und war nach einer Reaktionszeit von 18 h kaum noch rot gefärbt.

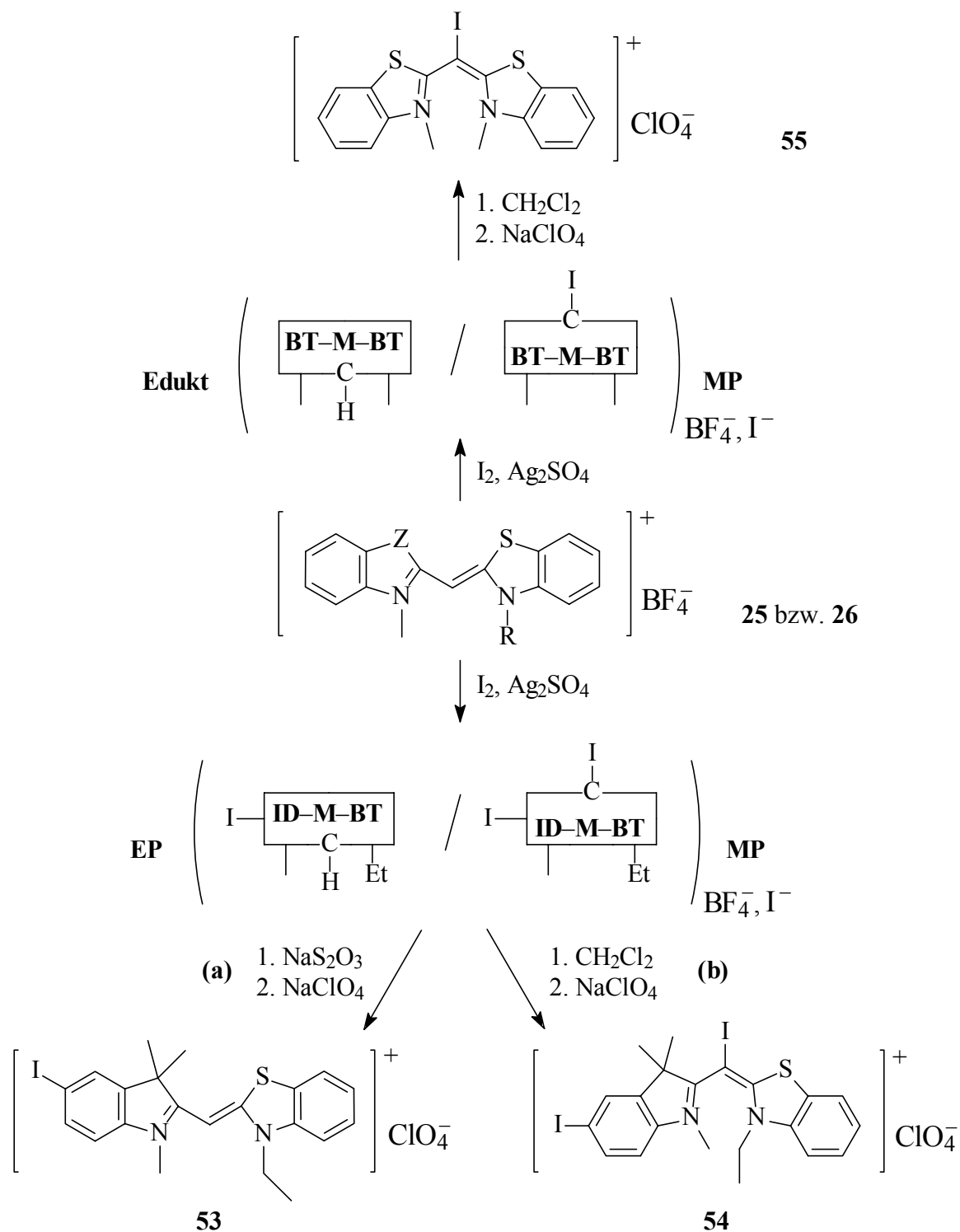


Aus dem Cyanin **26** konnte hingegen durch die schon bei den Cyaninen **49** und **50** bewährte Aufarbeitung das 10-Iod-Thiacyanin **55** analysenrein gewonnen werden. Röntgenographisch geeignete Kristalle wurden nach der Gasdiffusionsmethode^[113] gewonnen. Die reine Verbindung konnte nur durch mechanische Trennung der Kristalle des roten Produkts **55** und des gelben Edukts **26** (als Perchlorat) isoliert werden. Die Ausbeute ist daher mit acht Prozent nur sehr mäßig. Das nicht umgesetzte Edukt läßt sich zurückgewinnen.

In Schema 7 sind die durchgeführten Iodierungen des Indothiacyanins **25** und des Thiacyanins **26** zusammengefaßt. Um Farbstoffe mit einheitlichen Gegenionen zu erhalten, wurden vor dem Umkristallisieren Dichlormethanolösungen der Rohprodukte mit wäßrigen Natriumperchloratlösungen geschüttelt. Genaue Angaben über die eingesetzten Edukte, Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und Schmelzpunkte sind in Tab. 13 zusammengestellt.

Die röntgenographisch ermittelte *di-cis*-Konformationen der *meso*-iodierten Monomethin-Cyanine **54** und **55** ist im Schema 7 bereits berücksichtigt.

Warum das *N*-Ethyl-Thiacyanin **27a** verglichen mit dem *N*-Methyl-Thiacyanin **26** eine sehr viel weniger ausgeprägte Substitutionstendenz der *meso*-Position aufweist, kann nicht genau geklärt werden. Ein Faktor ist sicherlich in der größeren sterischen Abschirmung des *meso*-Kohlenstoffs durch die Ethylgruppen begründet. Diese lassen einen elektrophilen Angriff eines voluminösen Substituenten kaum noch zu.



Schema 7: Iodierungen des Indothiacyanins **25** und des *N*-Methyl-Thiacyanins **26**. Isolierung des reinen Endgruppen-Produktes (**EP**) und Isolierung des *meso*-Produktes (**MP**) vom unsymmetrischen Cyanin sowie Isolierung des *meso*-Produktes (**MP**) vom Thiacyanin.

Tab. 13: Reaktionsdauer t , Reaktionstemperatur ϑ , Ausbeuten und Schmelzpunkte der durch Direktiodierung synthetisierten Indothiacyanine **53** und **54** und des Thiacyanins **55**.

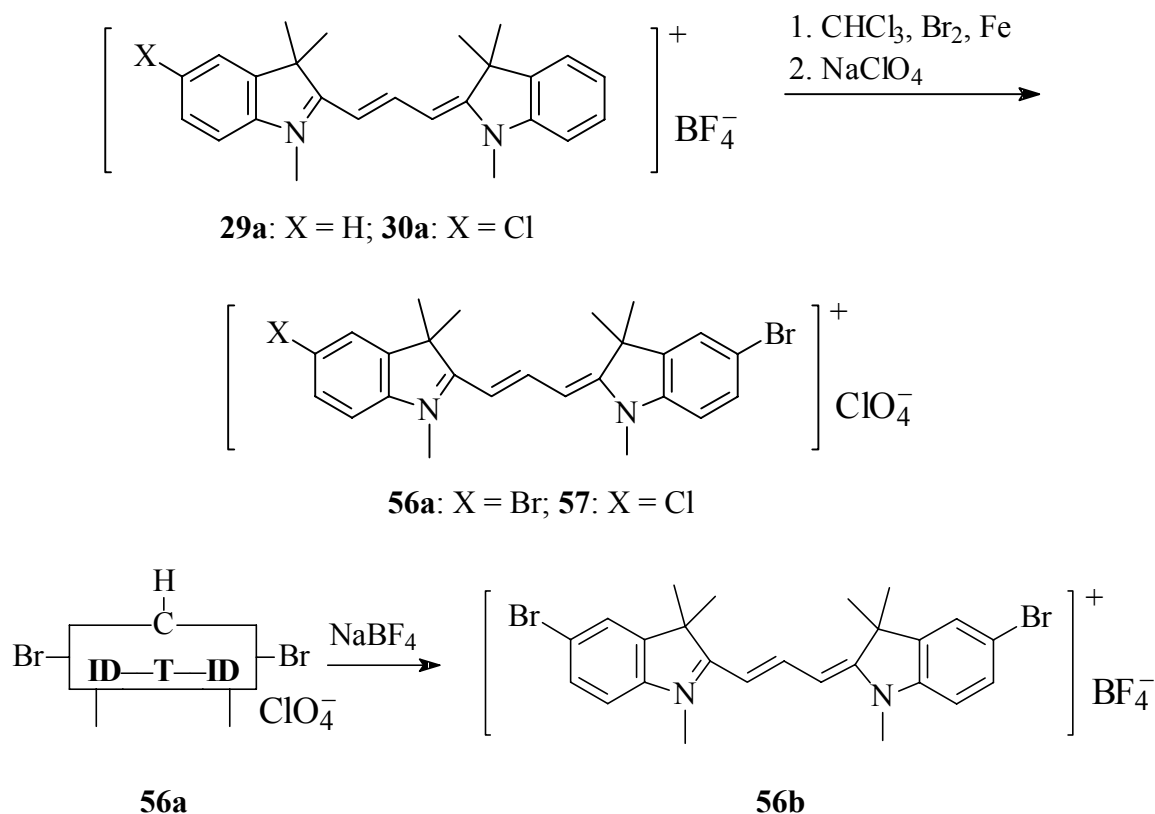
Cyanin	Edukt	t [h]	ϑ [°C]	Ausb. [%]	Schmp. [°C]
53	25	24	25	70	270
54	25	24	25	7	208–210 (Zers.)
55	26	18	25	8	237–240 (Zers.)

3.5.2. (Versuchte) Direkthalogenierung von Indocarbo- und Indodicarbocyaninen

Zunächst wurden die höheren Homologen des Indocyanins **24a**, das Indocarbocyanin **29a** und das Indodicarbocyanin **33a**, nach den gleichen Methoden mit Brom und Iodreagenzien umgesetzt. Leider stellte sich heraus, daß die direkte Bromierung und Iodierung beim Indodicarbocyanin **33a** im Gegensatz zum Indocyanin **24a** mißlangen. Jeweils nach kurzer Zeit wurde lediglich eine Zerstörung des Chromophors beobachtet. DC-Kontrollen zeigten immer ein Gemisch aus mindestens fünf bis acht Substanzen an. Auf die Anwendung anderer Halogenierungsmethoden wurde verzichtet, weil bereits die endgruppenbromierten und -iodierten Indodicarbocyanine durch Aufbausynthesen für weitere Umsetzungen zur Verfügung standen (vgl. Kapitel 3.3.3.).

Eine direkte Iodierung des Indocarbocyanins **29a** nach der unter Kapitel 3.5.1. beschriebenen Variante mit Iod/Silber(I)sulfat führte zum gewünschten Rohprodukt des in 5,5'-Position endruppendiiodierten Indocarbocyanins in ca. 20proz. Ausbeute. Es war jedoch zu stark verunreinigt, um es "wirtschaftlich" reinigen zu können. Das endruppendiiodierte Indocarbocyanin **29b** stand bereits durch die durchgeführte Aufbaureaktion zur Verfügung (vgl. Kapitel 3.3.2.), weshalb auf einen weiteren Zugang verzichtet wurde.

Allein die direkte Bromierung zweier Indocarbocyanine gelang nach einer Methode, die bereits von mir in meiner Diplomarbeit^[56] zur Bromierung des Indocarbocyanins **29a** eingesetzt wurde (Schema 8).



						Literatur	
Cyanin	Edukt	t	ϑ	Ausb.	Schmp.	Ausb.	Schmp.
		[h]	[°C]	[%]	[°C]	[%]	[°C]
56a	29a	120	25	57	298–300 (Zers.)	56	220 ^[89]
56b	29a	Anionentausch		92	297–300	68	300 (Zers.) ^[56]
57	30a	120	25	68	312–313 (Zers.)	—	— ^[96f]

Schema 8: Direktbromierung von Indocarbocyaninen. Reaktionsdauer t, Reaktionstemperatur ϑ, Ausbeuten, Schmelzpunkte und Literaturdaten.

Der Unterschied zur Bromierung der Indocyanine liegt in dem Einsatz von Eisenpulver als Katalysator. Es wurden die literaturbekannten dibromierten symmetrischen Indocarbocyanine - **56a**^[89, 96f] und **56b**^[56, 96f] - als Edukte für weitere Umsetzungen sowie das vermutlich nur in dem bereits zitierten Patent der Fa. Taiyo Yuden^[96f] erwähnte **57** hergestellt. **56a** wurde von TOLMACHEV et al.^[89] durch das *Orthoester-Verfahren* hergestellt. Die Tetrafluoroboratverbindung **56b** ging hier durch einen Anionentausch aus der Perchloratverbindung **56a** hervor (Schema 8).

Die durchgeführten Synthesen, Ausbeuten und Schmelzpunkte und - wenn vorhanden - die Literaturdaten der durch Direktbromierung gewonnenen Indocarbocyanine sind in Schema 8 enthalten. Die erzielten Ausbeuten waren durchaus befriedigend. Auffällig ist der hohe Schmelzpunkt (Zersetzungspunkt) von **56a** (298–300 °C) im Vergleich zum Literaturwert von nur 220 °C. Die Literaturverbindung scheint nicht sauber gewesen zu sein. Dies wird durch die nicht sehr befriedigende angegebene Elementaranalyse unterstrichen.

3.6. π -Substitution von Cyaninen durch Kreuzkupplungsreaktionen

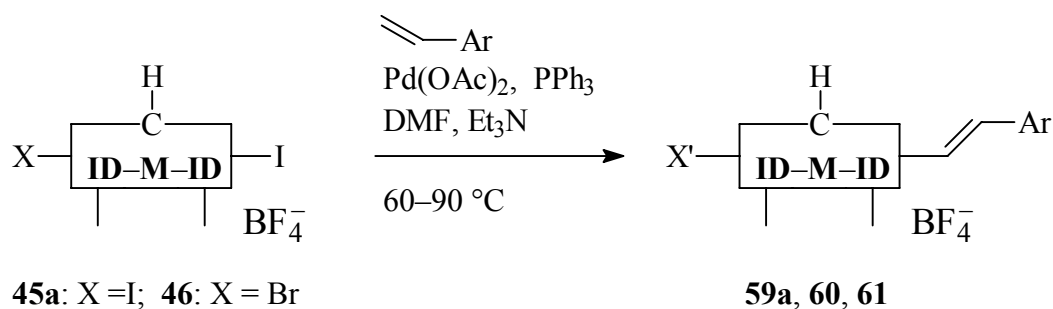
Die bisher vorgestellten halogenierten Cyanine der Indolreihe wurden von mir im Hinblick auf ihre Eignung zum Einsatz in Kreuzkupplungsreaktionen zur Erweiterung des π -Systems untersucht. Die in den letzten Jahrzehnten stetige Entwicklung von Übergangsmetallkatalysierten (unterstützten) Reaktionen^[114–116] sollte auch eine Anwendung bei Cyaninfarbstoffen nicht ausschließen. Ausgewählte bromierte und iodierte Cyanine unterschiedlicher Kettenlänge und mit Halogensubstituenten sowohl in den Endgruppen als auch in den Methinketten wurden für solche Reaktionen von mir eingesetzt. Sowohl Aryliodide als auch -bromide addieren sich in der Regel schon bei mäßigen Temperaturen oxydativ an Palladium(0)-Komplexe. Bei den Reaktionen sollten die Reaktivitätsunterschiede der Brom- und Iodsubstituenten von Belang sein. Drei große palladiumkatalysierte Reaktionstypen wurden ausgewählt: Kreuzkupplungsreaktionen mit Olefin-Derivaten (Styrole) des HECK-Typs^[114, 117, 118], mit Ethin-Derivaten des HAGIHARA-Typs^[119] und mit Heteroarylzinnverbindungen des STILLE-Typs^[120]. Dabei mußten die Reaktionsbedingungen dieser "katalysierten" Reaktionen dem neuen Feld der organischen Salze gegenüber den durch die Literatur

vorgegebenen Bedingungen angepaßt werden. Eine besondere Herausforderung war eine mögliche Kreuzkupplung an der Methinkette, d.h. direkt am Chromophor.

3.6.1. Kreuzkupplungen an Cyaninendgruppen

3.6.1.1. Arylethenyl-Indocyanine 59a, 59b, 60 und 61

Die Endgruppen der Indocyanine **45a** und **46** wurden als Komponenten für Kreuzkupplungen nach dem HECK-Typ ausgewählt. Das 5,5'-diiodierte Cyanin **45a** wurde mit den käuflichen Vinylverbindungen Styrol **58a** und *p*-Methoxystyrol **58b** umgesetzt. Je Iodsubstituent betrug die zur Verfügung gestellte Menge an Arylethenylverbindung 175 mol-%. Im Falle der Reaktion zwischen dem 5-Brom-5'-iod-indocyanin **46** und dem Styrol **58a** wurden die Bedingungen so eingerichtet, daß der Reaktivitätsunterschied zwischen Brom und Iod sich auswirkte. Die Reaktion verlief mit einem leichten Überschuß des Styrols bezogen auf den Iodsubstituent (120 mol-%) und bei relativ milder Temperatur. Zur Formulierung der Reaktionsgleichungen wird die "Kastenkurzschreibweise" benutzt (vgl. Kapitel 2.2.).

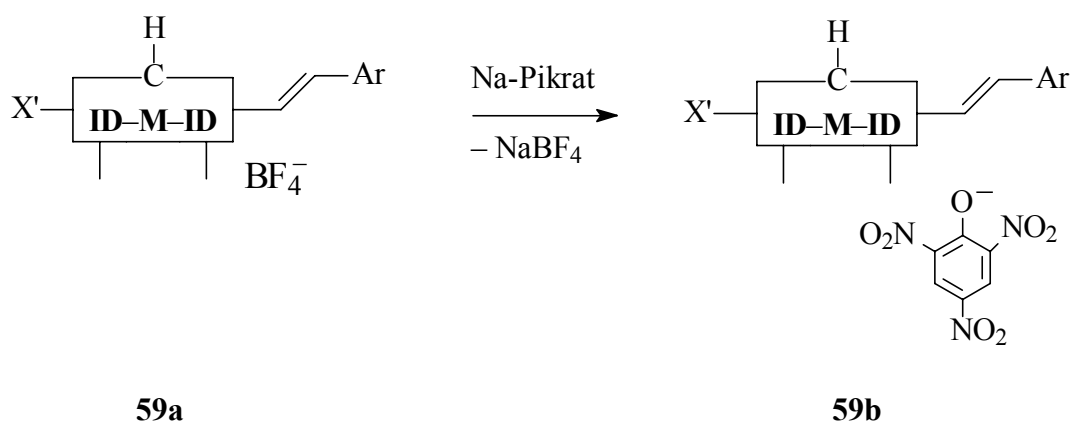


Als Lösungsmittel wurde stets getrocknetes DMF verwendet. Alle palladiumkatalysierten Reaktionen wurden in trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Die HECK-Reaktionen von **45a** und **46** mit Arylethenen ergaben zufriedenstellende Ausbeuten. Nach säulenchromatographischer Reinigung müssen alle Cyanine einheitliche Gegenionen besitzen. Dies wird durch jeweils zweimaliges Schütteln einer Dichlor-

methanolösung des Farbstoffs mit einer wässrigen Natriumtetrafluoroboratlösung (oder Natriumperchlorat, wenn dies gewünscht wird) und destilliertem Wasser erreicht.

Beim Distyryl-Cyanin **59a** gelang der Austausch des Tetrafluoroborats gegen Pikrat durch je zweimaliges Schütteln einer Lösung des Farbstoffs in Dichlormethan mit einer wässrigen Natriumpikratlösung und destilliertem Wasser. Geeignete Kristalle von **59b** konnten für eine Röntgenstrukturanalyse durch Kristallisation erhalten werden.



Tab. 14: Arylethenyl-Indocyanine **59–61** durch Kupplung nach dem HECK-Typ (**59a**, **60** und **61**) und durch einen Anionentausch (**59b**). Reaktionsdauer t , Reaktionstemperatur ϑ , Ausbeuten und Schmelzpunkte.

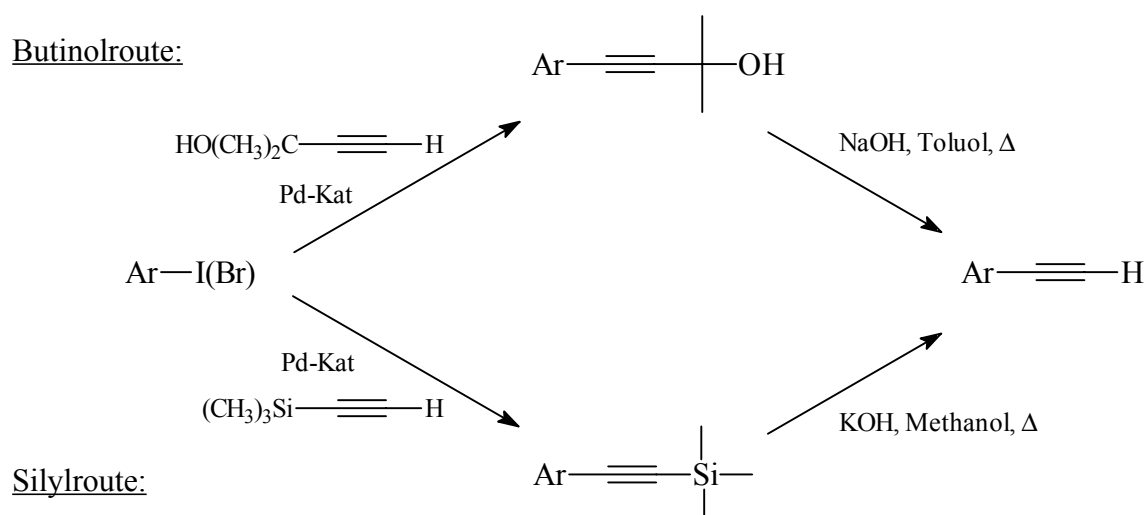
Cyanin	Edukt	X	X'	Ar	t [h]	ϑ [°C]	Ausb. [%]	Schmp. [°C]
59a	45a	I	Ph—	Ph	24	80–90	41	313–315 (Zers.)
60	45a	I	<i>p</i> -MeO-Ph—	<i>p</i> -MeO-Ph	24	80–90	36	308–310 (Zers.)
61	46	Br	Br	Ph	48	60–65	49	265–267 (Zers.)
59b	59a	I	Ph—	Ph	Anionentausch		68	ab 120 (Zers.)

3.6.1.2. Symmetrische Arylethynyl-Cyanine der Indo-, Indocarbo- und Indodicarbocyanine durch Kreuzkupplungsreaktionen des HAGIHARA-Typs

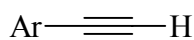
Im Gegensatz zu Styrylgruppen können Arylethynyleinheiten vorteilhafterweise keine *E/Z*-Isomerisierung eingehen. Andererseits ist die Transmission elektronischer Effekte über C,C-Dreifachbindungen schwächer als über C,C-Doppelbindungen ausgeprägt.

Um Ethine als π -Substituenten nutzen zu können, habe ich Reaktionen nach dem HAGIHARA-Typ durchgeführt. Dazu wurden nur die diiodierte Cyanine eingesetzt, um milde Reaktionsbedingungen vorzugeben.

Als Komponenten für die Kreuzkupplungen wurden Arylethine verwendet, die außer dem käuflichen Phenylacetylen **62a** synthetisiert werden mußten. Zwei unterschiedliche bekannte Verfahren gelangten zum Einsatz. Dabei werden einerseits Butinol-^[121, 122] und andererseits Trimethylsilylzwischenstufen^[119] durchlaufen, die aus einem (Hetero)arylbromid oder -iodid im ersten Reaktionsschritt erzeugt werden, um dann im zweiten Schritt unter Entschützen das Arylethin freizusetzen. Eine Zusammenstellung der so über die Butinol- bzw. Silylroute hergestellten (Hetero)arylethine liefert Tab. 15.



Tab. 15: Gewonnene Arylethynyl-Kupplungskomponenten nach der Butinol-^[121, 122] und der Silylroute^[119]. Ar steht auch für Heteroaryl.

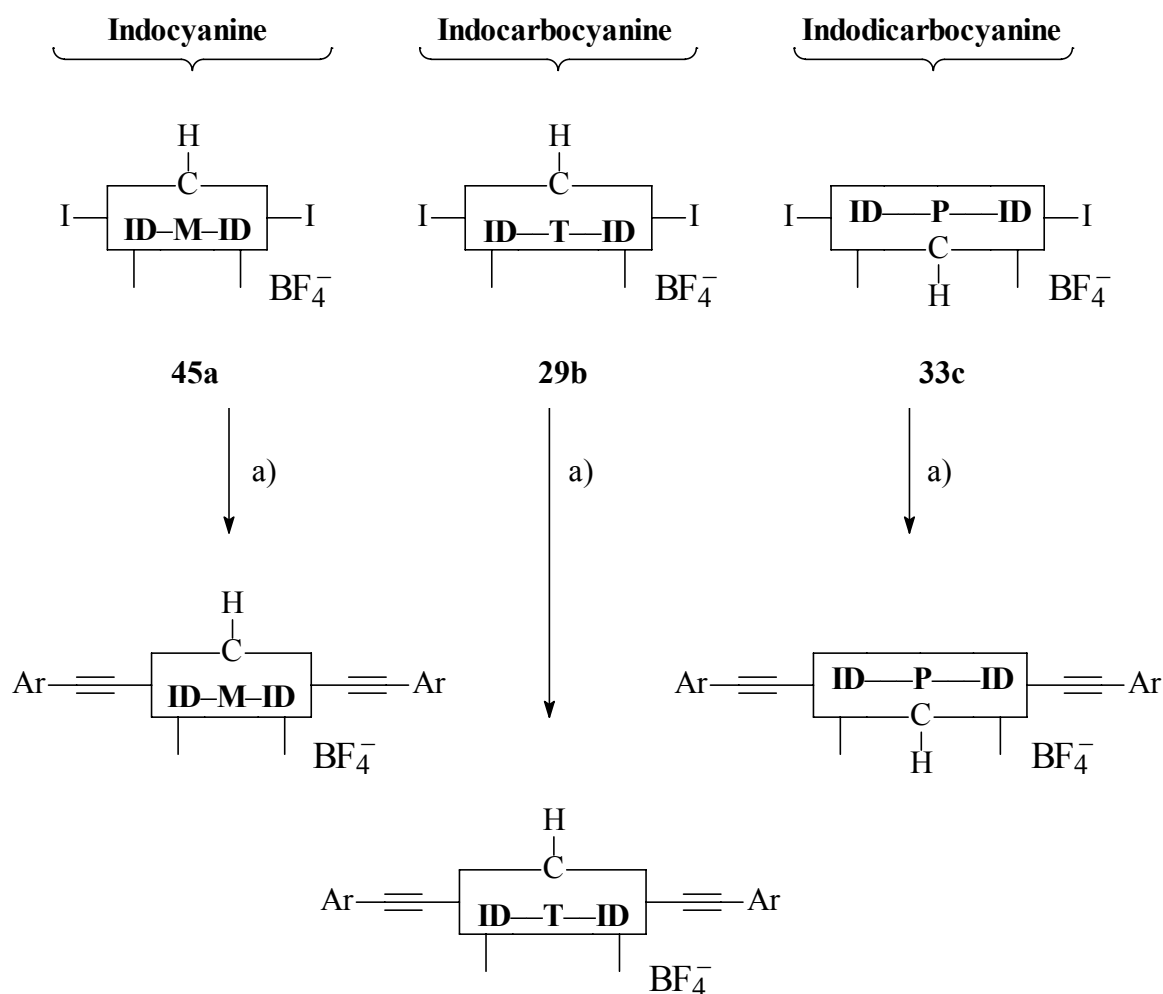


Butinolroute	Silylroute
Ar = <i>p</i> -Methoxyphenyl (62b)	Ar = <i>p</i> -Cyanophenyl (62f)
Ar = <i>p</i> -Methylmercaptophenyl (62c)	Ar = <i>p</i> -Nitrophenyl (62g)
Ar = <i>p</i> -Aminophenyl (62d)	Ar = 2-Pyridyl (62h)
Ar = <i>p</i> -Dimethylaminophenyl (62e)	Ar = 2-Thienyl (62i)

Jedem 5,5'-Diiod-Cyanin wurden Kupplungsreaktionen 320 mol-% Arylethynylverbindung zur Verfügung gestellt. Die übrigen Mengenanteile für die Reaktionen des HAGIHARA-Typs sind für jedes Cyanin mit 710 mol-% Triethylamin, 6.3 mol-% PdCl₂(PPh₃)₂ und 13 mol-% CuI angegeben. Als Lösungsmittel wurde stets getrocknetes DMF verwendet.

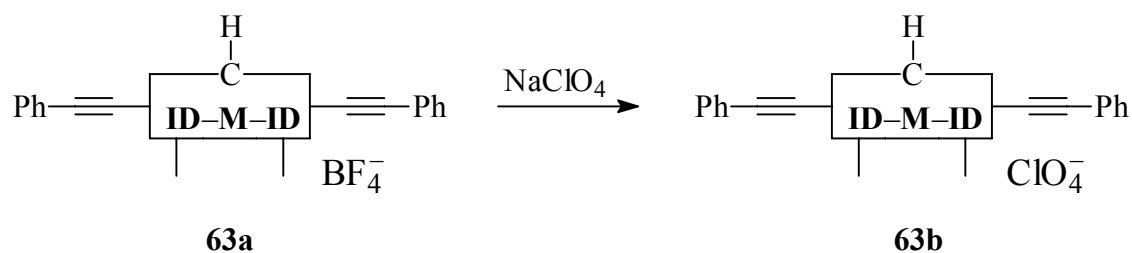
Welche Cyanine mit welchen Ethinkomponenten unter welchen Bedingungen umgesetzt wurden, zeigen das folgende umfassende Reaktionsschema 9 und Tab. 16.

Um einheitliche Gegenionen zu gewährleisten, wurde auch hier die Arbeitsroutine des Ausschüttelns durchgeführt (in Kapitel 3.6.1.1. beschrieben).



Schema 9: HAGIHARA-Reaktionen des Indocyanins **45a**, des Indocarbocyanins **29b** und des Indodicarbocyanins **33c**. a) Arylethin, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI , Et_3N , DMF, 20–25 °C.

Die Phenylethynylverbindung des Indocyanins **63a** wurde durch je zweimaliges Schütteln einer Lösung des Farbstoffs in Dichlormethan mit einer wäßrigen Natriumperchloratlösung und destilliertem Wasser in das Perchloratderivat **63b** überführt. Geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels aus einer Lösung von **63b** in Nitromethan erhalten werden.



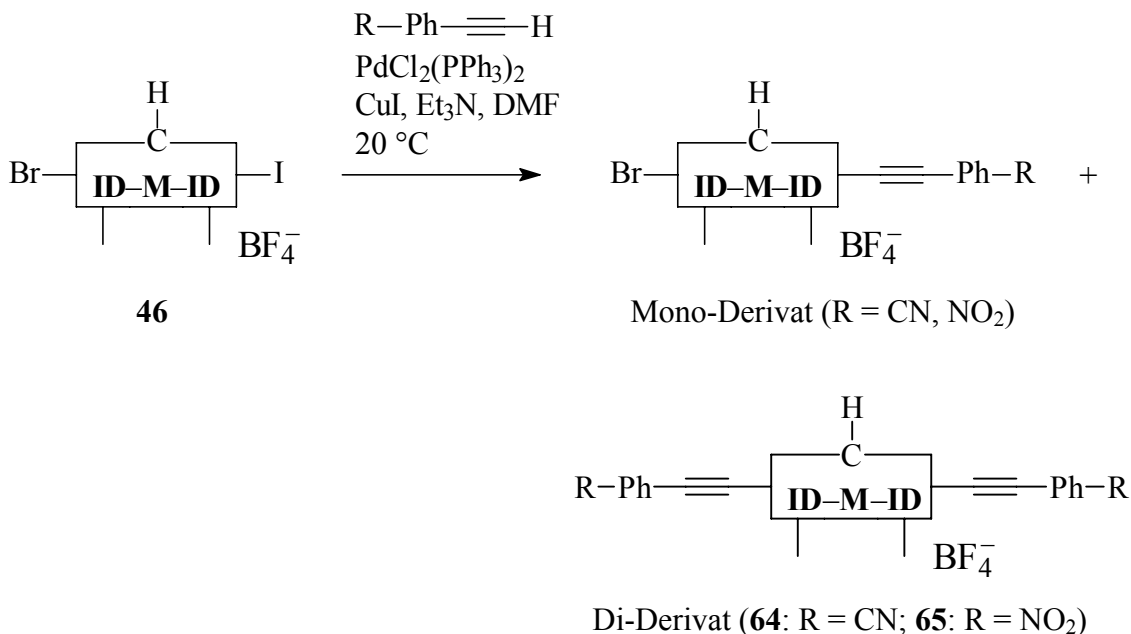
Tab. 16: Arylethynyl-Cyanine durch Kupplung nach dem HAGIHARA-Typ. Die Indocyanine **63a** und **64–71**, die Indocarbocyanine **72** und **73**, die Indodicarbocyanine **74–76** sowie das Indocyanin **63b** aus **63a** durch einen Anionentausch, Reaktionsdauer *t*, Ausbeuten und Schmelzpunkte.

Cyanine	Edukte	Ar	<i>t</i> [h]	Ausb. [%]	Schmp. [°C]
Indo-	63a 45a / 62a	Ph	6	70	284–285 (Zers.)
	63b 63a	Ph	Anionen- tausch	70	316–317 (Zers.)
	64 45a / 62f	<i>p</i> -NC-Ph	6	57	315–318 (Zers.)
	65 45a / 62g	<i>p</i> -O ₂ N-Ph	6	63	335–338 (Zers.)
	66 45a / 62b	<i>p</i> -MeO-Ph	7	61	310–312 (Zers.)
	67 45a / 62c	<i>p</i> -MeS-Ph	7	40	307–309 (Zers.)
	68 45a / 62d	<i>p</i> -H ₂ N-Ph	8	23	> 310 (Dunkelfärb.)
	69 45a / 62e	<i>p</i> -(CH ₃) ₂ N-Ph	8	29	> 320 (Dunkelfärb.)
	70 45a / 62h	2-Pyridyl	7	46	257–260 (Zers.)
	71 45a / 62i	2-Thienyl	7	39	308–310 (Zers.)
Indocarbo-	72 29b / 62f	<i>p</i> -NC-Ph	4	28	246–248
	73 29b / 62e	<i>p</i> -(CH ₃) ₂ N-Ph	3	57	300–302
Indodicarbo-	74 33c / 62a	Ph	6	29	ca. 198–200 (undeutlich, ab 168–170 Sintern)
	75 33c / 62f	<i>p</i> -NC-Ph	6	25	ca. 229–230 (undeutlich, ab 208–211 Sintern)
	76 33c / 62e	<i>p</i> -(CH ₃) ₂ N-Ph	6	29	(undeutlich, ab 255 Sintern und Schwarzfärbung)

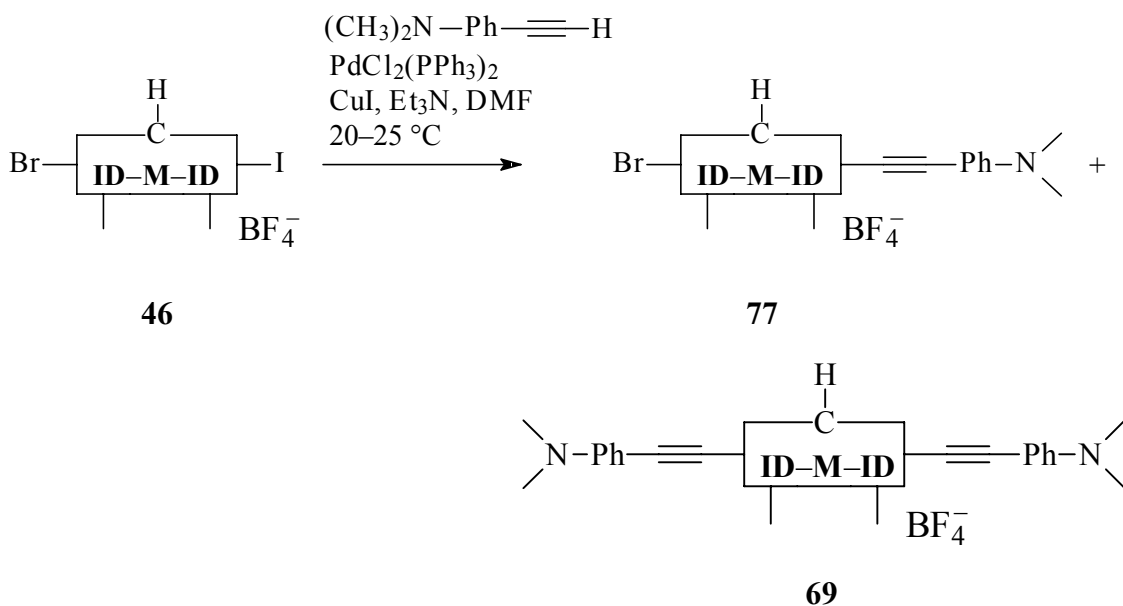
Die Kupplungsreaktionen verliefen nach dem HAGIHARA-Typ für alle Cyanine relativ problemlos. Die Reinigung der erhaltenen Indocyanin-Produkte mittels Säulenchromatographie und anschließender Heißextraktion lieferte in meist befriedigenden Ausbeuten analysenreine Produkte. Das gilt jedoch nicht so für die höheren Homologen. Bei der säulenchromatographischen Reinigung der Indocarbo- und Indodicarbocyanin-Vertreter wurden oft Mischfraktionen erhalten (Verschmieren auf der Säule), was sich natürlich auf die Ausbeuten auswirkte. Die Säulenchromatographie ist für Cyanine im allgemeinen nicht die optimalste Reinigungsmethode, stellt aber meist die beste Methode der (Vor)reinigung größerer Produktmengen diesen Typs dar, bevor im letzten Reinigungsschritt vorwiegend die Heißextraktion eingesetzt wird.

3.6.1.3. Unsymmetrisch gekuppelte Arylethynyl-Indocyanine durch Kreuzkupplungsreaktionen des HAGIHARA-Typs

Durch das Anbringen von unterschiedlichen π -Systemen an die Endgruppen des Indocyanins **24a** sollte eine Polarisierung des Cyaninchromophors möglich sein. Als Anbindungsweg diente das im vorigen Kapitel vorgestellte Verfahren, bei dem die unterschiedliche Reaktivität von Brom und Iod des Indocyanins **46** ausgenutzt werden sollte. Die mögliche Beeinflussung, wenn auch schwache, des Chromophors des Indocyanins war bei den Überlegungen solcher schwachen push-pull-Systeme von Interesse. Es wurde zunächst versucht, das unsymmetrisch halogenierte Indocyanin **46** mit den Elektronenakzeptoren **62f** und **62g** so umzusetzen, daß nur der Iod- aber nicht der Bromsubstituent reagiert. Dies gelang leider auch unter Einsatz der Ethinkomponente im Unterschuß und strenger Temperaturkontrolle der Reaktion nicht. Das Brom reagierte, wenn auch nur in geringem Maße, immer unter Bildung von kaum trennbaren Gemischen aus Mono-Ethynyl- und Di-Ethynyl-Derivat (**64** oder **65**) sowie noch vorhandenen Spuren des Edukts **46** mit. Da es nicht möglich war, reine Produkte zu erhalten, wurde diese Syntheseroute nicht weiter verfolgt.



Der andere Syntheseweg, das unsymmetrisch halogenierte Indocyanin **46** mit einer elektronendonatorhaltigen Ethinkomponente (in diesem Fall das *p*-Dimethylamino-phenylacetylen **62e**) so umzusetzen, daß nur der Iod- und nicht der Bromsubstituent abreagiert, führte zum sauberen gewünschten Produkt. Die Ethinkomponente wurde in drei kleinen Portionen zur Reaktionslösung gegeben, um das mögliche Di-Ethynyl-Derivat **69** weitestgehend zu unterdrücken. Neben noch nicht umgesetztem Edukt **46** ($R_f = 0.46$) und dem gewünschten Mono-Derivat **77** ($R_f = 0.58$) lagen aber am Reaktionsende trotzdem schon Spuren des Di-Derivats **69** ($R_f = 0.69$) vor.

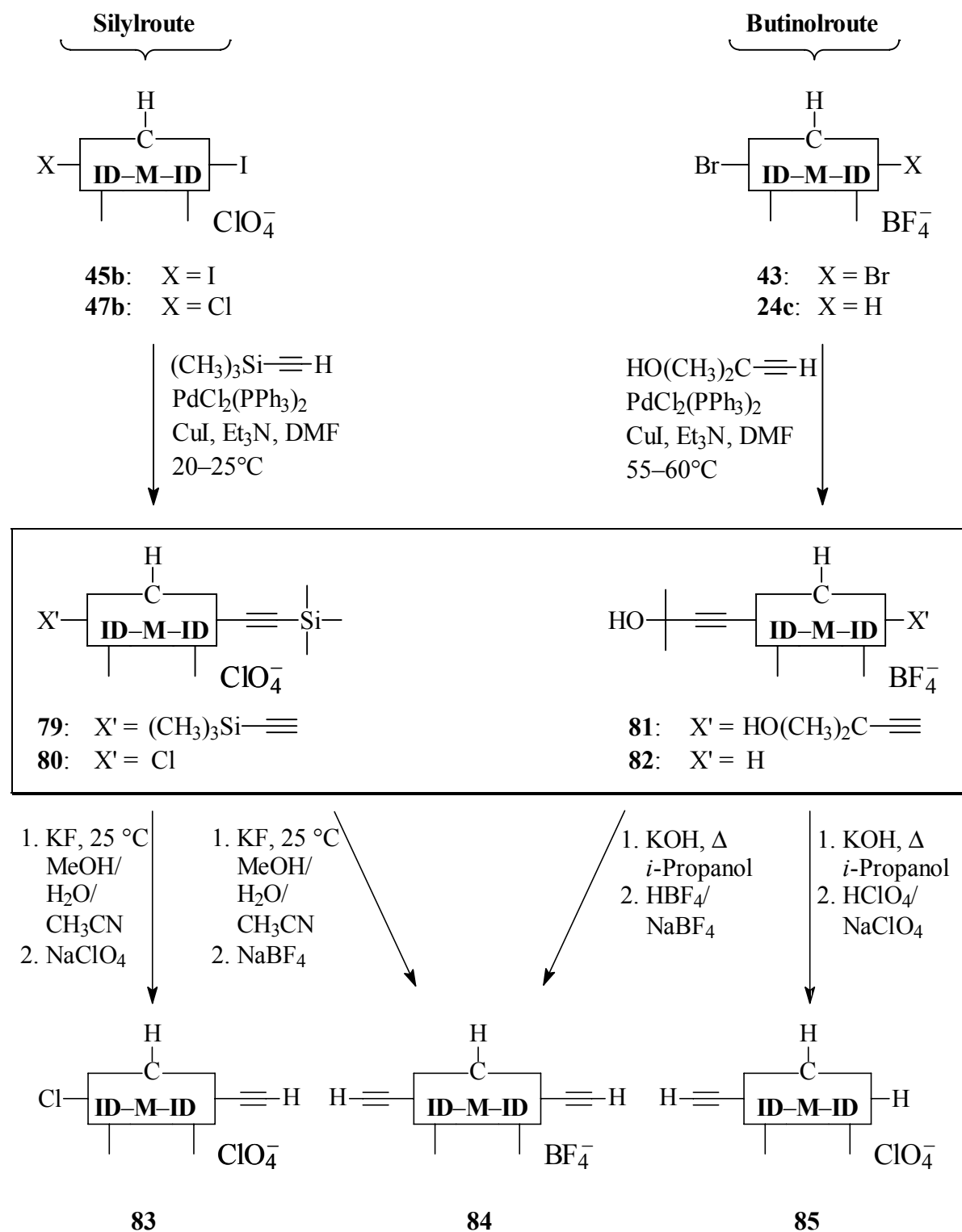


anschließende Heißextraktion weiter gereinigt. Die Ausbeute an analysenreinem Farbsalz beträgt 7 %, der Schmelzpunkt liegt bei 302–305 °C (Zers.).

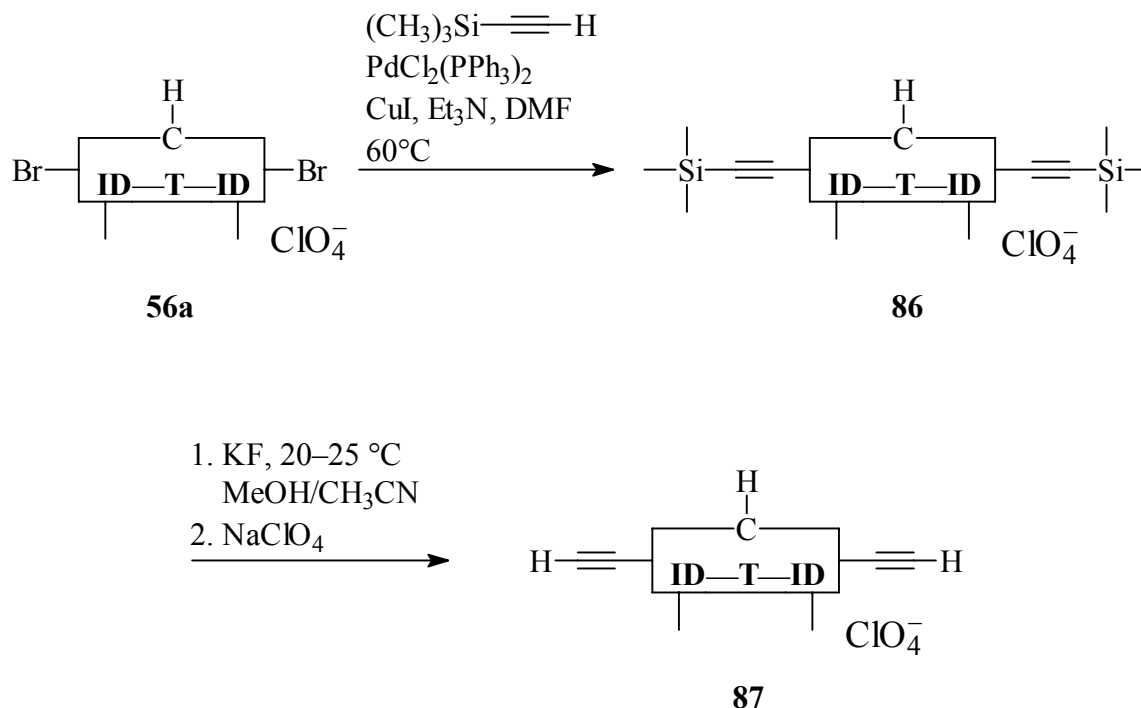
3.6.1.4. Ethinyl-Cyanine des Indo- und Indocarbocyanins durch Kreuzkupplungsreaktionen des HAGIHARA-Typs

Eine andere Möglichkeit, relativ variabel Arylsubstituenten durch Dreifachbindungen an die Cyaninfarbstoffe anzubinden, ist eine zu der im vorigen Kapitel beschriebenen Kupplung quasi inverse Verknüpfungsart. Das Cyanin bildet dabei die Ethinkomponente und der anzubringende Aromat die Halogenkomponente. Cyanin-Ethinkomponenten, die auch für den Aufbau der noch zu besprechenden oligomeren Cyanine wichtige Synthone darstellen, sollen über die Silyl- und Butinolroute zugänglich sein. Beide Methoden setzen jedoch eine Abspaltung der jeweiligen Schutzgruppe voraus. Die Entfernung der Silylschutzgruppen kann im alkalischen Milieu^[119, 121] oder durch die Einwirkung von Fluorid^[123] meist in Methanol als Lösungsmittel erfolgen. Die Darstellung des terminalen Cyanin-Acetyls über die Butinolroute ist nur im alkalischen Milieu unter Bildung von Aceton in Toluol^[121] oder *i*-Propanol^[122] als Solvens möglich.

Die Silylroute erschien mir erfolgversprechender zu sein, weil nur dort die Möglichkeit einer nichtalkalischen Schutzgruppenabspaltung gegeben ist. Cyaninfarbstoffe zeigen gegenüber Alkali im allgemeinen keine besonders große Stabilität, die mit zunehmender Kettenlänge noch abnimmt. Trotzdem konnten Indocyanine in den Endgruppen nach beiden Verfahren ethinyliert werden. Mit dem Indocarbocyanin **56a** wurde nur der Syntheseweg der Silylroute durchgeführt. Um die Zwischenverbindungen mit TMS-Schutzgruppe(n) isolieren zu können, war es notwendig, die Halogen-Cyanine als Perchlorate einzusetzen. Dadurch wurde eine vorzeitige Abspaltung der TMS-Schutzgruppe durch das sonst meist verwendete Tetrafluoroborat-Anion ausgeschlossen. Schema 10 zeigt die Synthesewege zu vier terminalen Cyanin-Acetylen über die ebenfalls isolierten "Schutzgruppen-Cyanine". Zusammengefaßt sind alle über die Silyl- und Butinolroute durchgeführten Reaktionen mit Indocyaninen inklusive des jeweils durchgeführten Anionenaustauschs. Die Synthese des 5,5'-Diethinyl-Indocarbocyanin **87** wird im Schema 11 separat beschrieben.



Schema 10: Ethinylierte Indocyanine **83–85** aus **45b**, **47b** (mit Trimethylsilylacetylen) und **43**, **24c** (mit 2-Methyl-3-butin-2-ol) durch Kupplungsreaktionen nach dem HAGIHARA-Typ und Abspaltung der Schutzgruppen.



Schema 11: Reaktion des Indocarbocyanins **56a** mit Trimethylsilylacetylen und Abspaltung der Schutzgruppe.

Mit dem 5,5'-Dibrom-Indocarbocyanin **56a** als Edukt wurde nur die Silylroute zur Ethin-Darstellung genutzt. Um eine nahezu vollständige Umsetzung des Broms zu erreichen, - die in der Silylroute eingesetzten Indocyanine sind Iodderivate - wurde die Reaktion in einem geschlossenen Schraubkolben unter leichtem Überdruck bei ca. 60 °C durchgeführt (Siedepunkt des Trimethylsilylacetylens: 53 °C).

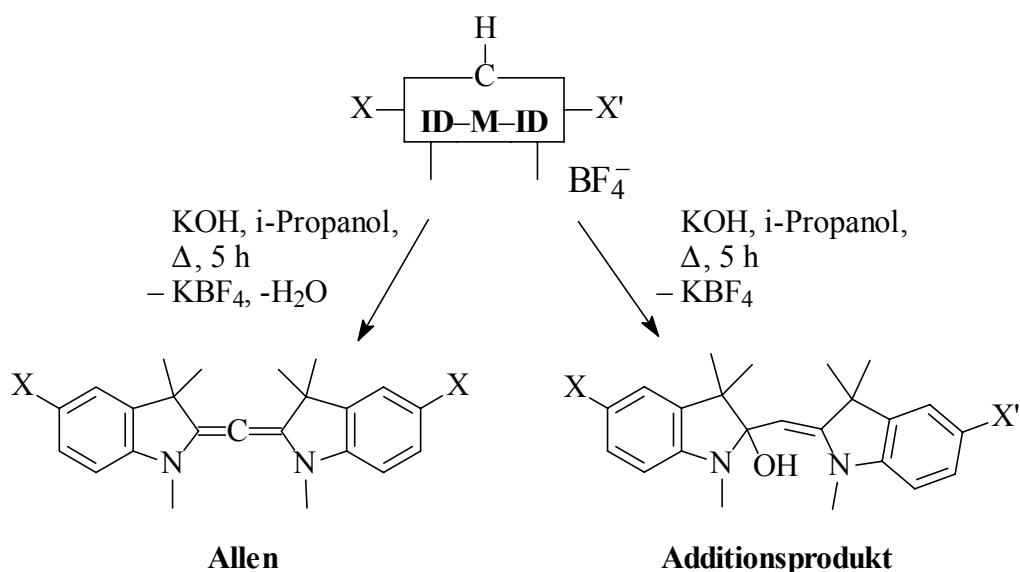
Tab. 17 enthält die Reaktionszeiten, Ausbeuten und Schmelzpunkte der Zwischen- und Endprodukte aus den Schemata 10–11.

Tab. 17: Endgruppen-Ethynyl-Cyanine **79–87** über die Silyl- und Butinolroute und Abspaltung der Schutzgruppen. Reaktionsdauer *t*, Reaktionstemperatur ϑ , Ausbeuten und Schmelzpunkte.

	Cyanin	Edukt	<i>t</i> [h]	ϑ [°C]	Ausb. [%]	Schmp. [°C]
"Schutzgruppen-Cyanine"						
	79	45b	8	25	53	297–298 (Zers.)
	80	47b	6	25	50	228–230 (Zers.)
	81	43	10	55–60	60	245–249
	82	24c	8	55–60	70	211–213
	86	56a	12	60	45	175–180 (Schwarzfärbung)
Ethynyl-Cyanine						
	84	79	3–5	25	54	286–288 (Zers.)
	84	81	5	Δ	32	282–283 (Zers.)
	83	80	3–5	25	44	275–276 (Zers.)
	85	82	5	Δ	35	261–264 (Zers.)
	87	86	3–5	25	50	196–201 (Schwarzfärbung)

Bei Darstellung der ethinylierten Cyanine **81** und **82** über die Butinolroute (Schema 10) durch Abspaltung von Aceton unter alkalischen Bedingungen (KOH, *i*-Propanol) konnte jeweils beobachtet werden, daß sich die zunächst farbigen gelbbraunen Reaktionslösungen nach ungefähr einer Stunde unter Siedehitze zu entfärben begannen.

Die typische tiefe Cyaninfarbe verschwand und die Reaktionslösungen erschienen schmutzig klar. Durch Zugabe von wäßriger Säure trat die Cyaninfarbe wieder auf. Diese Entfärbung, die Zerstörung des Chromophors, ist unter den vorgegebenen Bedingungen durch eine Allenbildung oder der Addition einer Base (aus sterischen Gründen wahrscheinlich OH[−]) an einem der beiden C-2 Kohlenstoffatomen zu erklären (vgl. Schema 12).

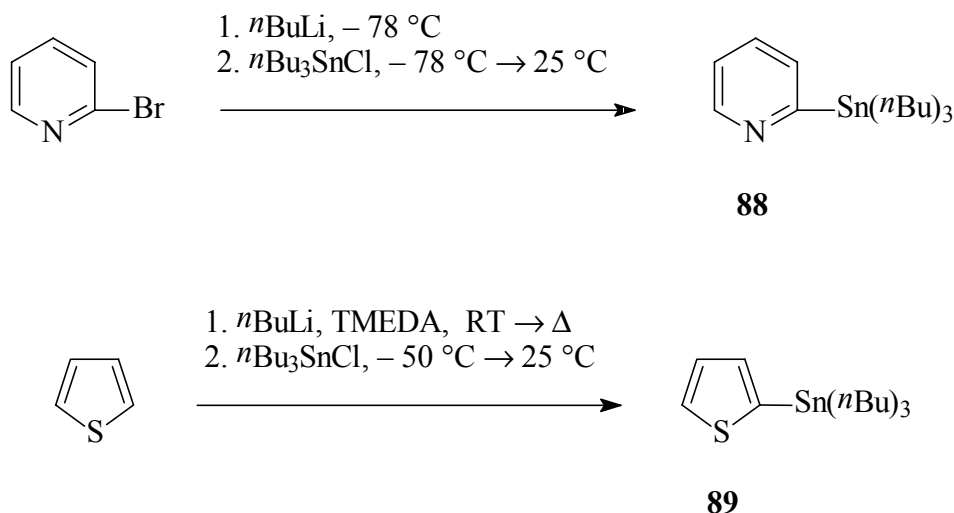


Schema 12: Mögliche "Entfärbungsreaktionen" eines Indocyanins (X, X' = variabel).

Zur näheren Untersuchung dieses Phänomens wurde das reine Indocyanins **24a** unter den gleichen Bedingungen "entfärbt" und aus der filtrierten Reaktionslösung durch Eindampfen und Umkristallisieren ein hellgelber Feststoff gewonnen, der gegenüber Luft stabiler war als dies bei den bisher untersuchten Allenen (**42a**, **42b**) beobachtet wurde. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte ein unsymmetrisches Produkt mit einem olefinischen Proton sowie einer Kopplung der Protonen einer *N*-Methylgruppe mit dem möglichen OH-Proton ($^5J = 4.9 \text{ Hz}$). Es kann daher geschlossen werden, daß sich bei der basischen Schutzgruppenabspaltung ein Additionsprodukt bildet.

3.6.1.5. Heteroarylierungen der Indo-, Indocarbo- und Indodicarboyanine durch Kreuzkupplungsreaktionen des STILLE-Typs

Durch Heteroarylierungen der Cyaninendgruppen lässt sich der Cyaninchromophor elektronisch beeinflussen. Als Untersuchungsobjekte dienten in erster Linie das elektronenreiche Thiophen und das elektronenarme Pyridin. Die für die STILLE-Kupplung benötigten entsprechenden 2-Heteroaryl-tri-*n*-butylstannane wurden nach literaturbeschriebenen Verfahren durch ein Quenchen der in 2-Position lithiierten Heterozyklen mit Tri-*n*-butylzinnchlorid gewonnen. Das 2-Pyridyl-tri-*n*-butylstannan **88** wurde nach JUTZI et al.^[124] aus 2-Brompyridin und das 2-Thienyl-tri-*n*-butylstannan **89** nach GRONOWITZ et al.^[125] oder CHADWICK et al.^[126] aus dem reinen Thiophen hergestellt:

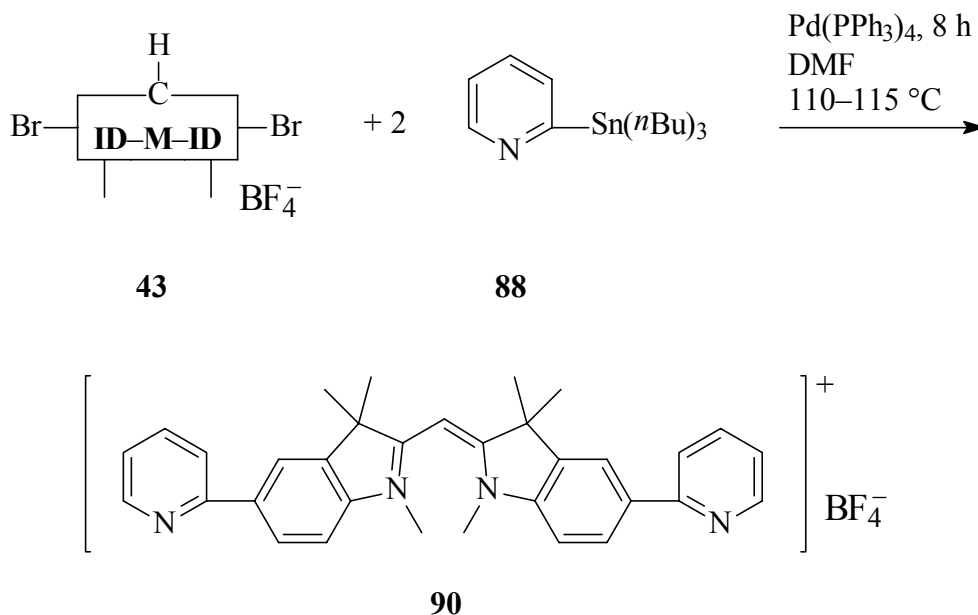


Für die recht drastischen Reaktionsbedingungen der STILLE-Reaktion ($\geq 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) eignen sich nach orientierenden Untersuchungen am besten die Brom-Cyanine. Der Einsatz von Iod-Cyaninen zeigte immer erhebliche Mengen an nicht aufzuklärenden Nebenprodukten, die nicht vom Hauptprodukt getrennt werden konnten.

Angelehnt wurden die durchgeführten STILLE-Reaktionen an Vorschriften von PALMISANO und SANTAGOSTINO^[127].

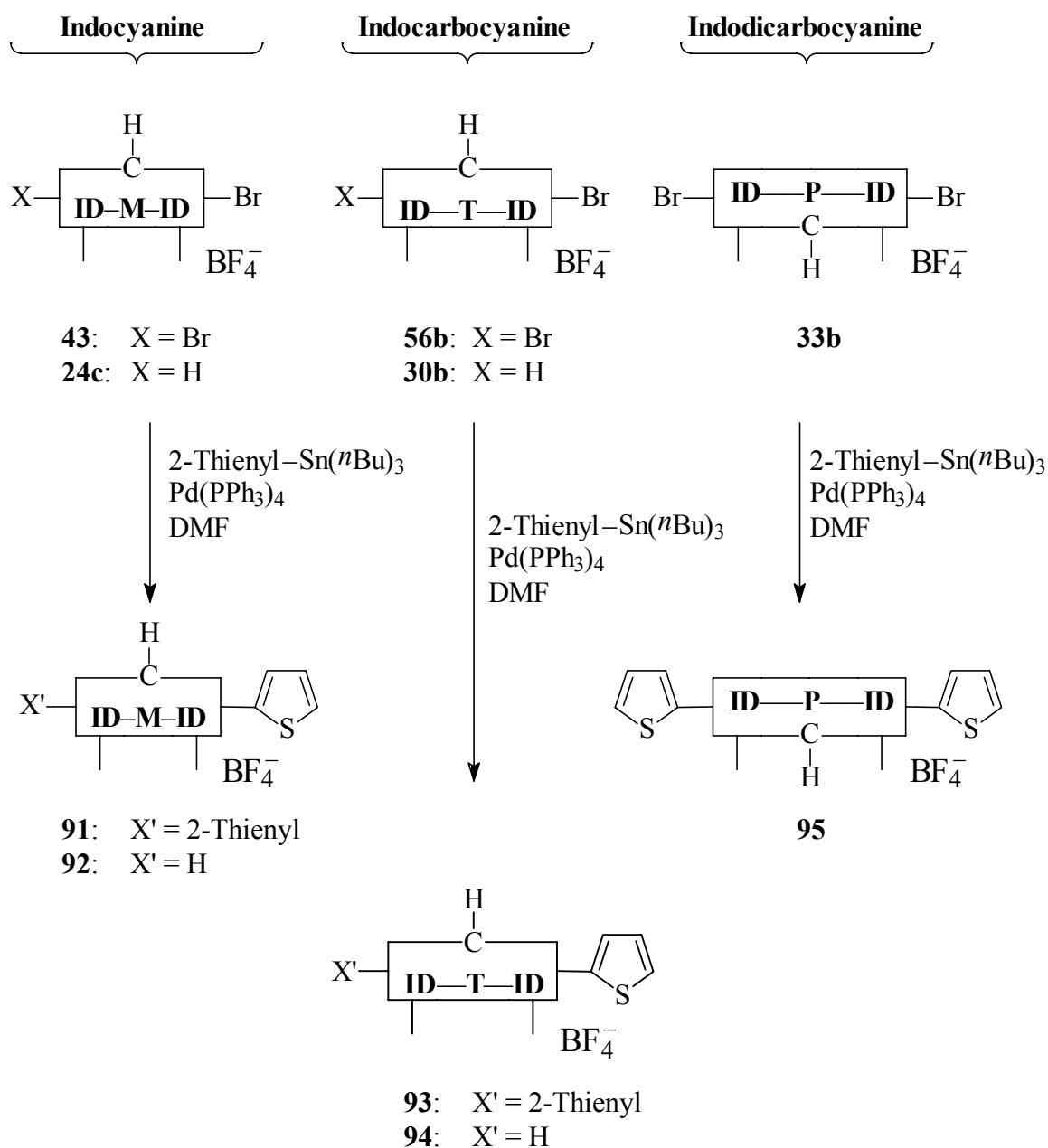
Generell wurden je Bromsubstituent im Cyanin 140 mol-% Heteroarylstannylverbindung und 1.4–1.5 mol-% $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ -Katalysator eingesetzt. Als Lösungsmittel wurde wiederum getrocknetes DMF verwendet.

Für eine Kupplungsreaktion des STILLE-Typs mit dem 2-Pyridyl-tri-*n*-butylstannan **88**, zum 5,5'-Dipyridyl-Indocyanin **90**, wurde nur das symmetrische Dibrom-Indocyanin **43** verwendet:



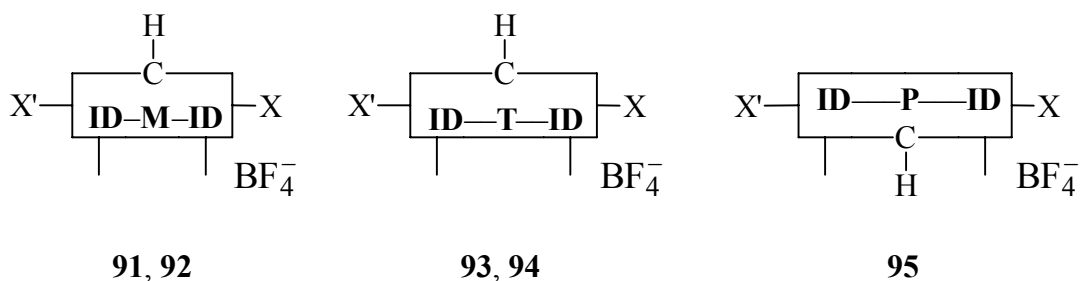
Die STILLE-Kupplung des Dibrom-Indocyanins **43** mit dem 2-Pyridyl-tri-*n*-butylstannan **88** lieferte analysenreines 5,5'-Dipyridyl-Indocyanin **90** in einer Ausbeute von 25 % mit einem Schmp. von $278-280^\circ\text{C}$.

In ähnlicher Weise wurden die symmetrischen 5,5'-Dithienyl-Cyanine **91**, **93** und **95** aus den 5,5'-Dibrom-Cyaninen **43**, **56a** und **33b** synthetisiert. Außerdem wurden die 5-Brom-Cyanine **24c** und **30b** in die unsymmetrischen 5-Thienyl-Cyanine **92** und **94** umgewandelt. Details zu den durchgeführten Umsetzungen können dem Reaktionsschema 13 und der Tab. 18 auf den folgenden Seiten entnommen werden.



Schema 13: Heteroarylierungen durch STILLE-Kupplung der bromierten Indocyanine **24c** und **43**, der bromierten Indocarbocyanine **30b** und **56b** und des bromierten Indodicarbocyanins **33b** mit 2-Thienyl-tri-*n*-butylstannan **89** unter Bildung der Cyanine **91–95**.

Tab. 18: Symmetrische und unsymmetrische Cyanine **91–95** mit Thienylsubstituenten in den Endgruppen durch STILLE-Kupplungen. Reaktionsdauer t , Reaktionstemperatur ϑ , Ausbeuten und Schmelzpunkte.



Cyanin(e)		Edukt	X'	X	t [h]	ϑ [°C]	Ausb. [%]	Schmp. [°C]
Indo-	91	43	2-Thienyl	2-Thienyl	5	105–110	65	287–290
	92	24c	H	2-Thienyl	5	100–110	48	186–187
Indocarbo-	93	56b	2-Thienyl	2-Thienyl	5	115–120	47	296–297
	94	30b	H	2-Thienyl	6	115–120	46	250–251
Indodicarbo-	95	33b	2-Thienyl	2-Thienyl	6	115–120	42	337–338 (Zers.)

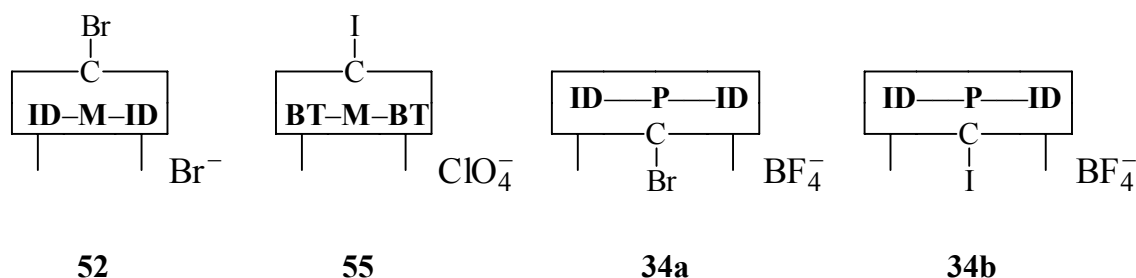
Die Thienyl-Cyanine ließen sich insgesamt gesehen in befriedigenden Ausbeuten analysenrein herstellen. Die Reaktion des 5,5'-Dibrom-Indocyanins **43** mit 2-Thienyl-tri-*n*-butylstannan **89** verlief glatter und in besserer Ausbeute als die entsprechende Reaktion mit dem 2-Pyridyl-tri-*n*-butylstannan **88** zum Cyanin **90** (vgl. S. 97).

Eine inverse Kupplung von Stannyl-Cyaninen mit Heteroarylhalogeniden mißlang. Schon die Herstellung der Stannyl-Cyanine nach den üblichen vorgestellten Methoden schlug fehl. Auch eine palladiumkatalysierte Stannandarstellung über das 5,5'-Dibrom-Monomethin **43** in Anlehnung an die Stannylierung von Fluorenderivaten nach BROTT und CLARSON^[128] war nicht von Erfolg gekrönt. Das gewünschte Produkt konnte zwar im ¹H-NMR-Spektrum

beobachtet werden, jedoch waren noch so viele ähnliche Nebenprodukte vorhanden, daß diese Syntheseroute nicht weiterverfolgt wurde.

3.6.2. Kreuzkupplungen an Cyaninketten

Die im vorangegangenen Kapitel 3.6.1. beschriebenen Kreuzkupplungsreaktionen mit endgruppenbromierten oder -iodierten Cyaninen wurden unter gleichartigen Bedingungen auch mit *meso*-halogenierten Cyaninen durchgeführt. Bei der Auswahl der zur Verfügung stehenden *meso*-halogenierten Cyanine habe ich mich auf die reinen *meso*-Halogenverbindungen beschränkt. Vier Vertreter konnte ich davon herstellen: das *meso*-Brom-Indocyanin **52**, das *meso*-Iod-Thiacyanin **55** sowie die beiden *meso*-halogenierten Indodicarbocyanine **34a** und **34b**.



Wegen der höheren Reaktivität des Iods im Vergleich zu der des Broms sollten die beiden *meso*-iodierten-Cyanine **55** und **34b** prinzipiell günstigere Edukte für palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen darstellen als die Bromderivate **52** und **34a**. Leider waren diese Cyaninderivate **55** und **34b** nur in schlechten Ausbeuten zugänglich und daher für einen umfassenden Einsatz ungeeignet. Da das *meso*-Iod-Cyanin **55**, wie bereits in Kapitel 3.5.1. beschrieben, schon bei Raumtemperatur in der Kristallisationslösung eine auffällige Instabilität zeigte, wurde mit dieser Verbindung nur eine palladiumkatalysierte Reaktion in orientierender Weise durchgeführt.

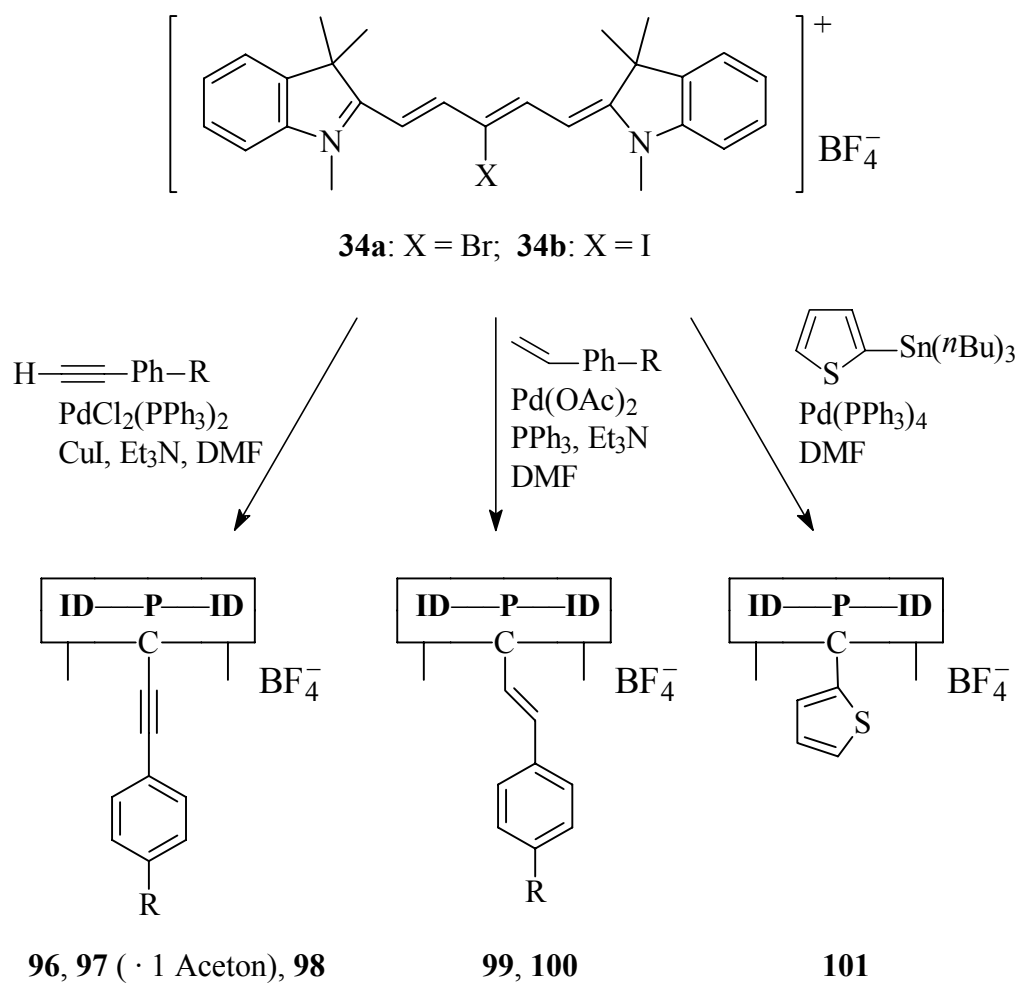
Das stabilere *meso*-Iod-Indodicarbocyanin **34b** wurde nur für die HAGIHARA-Reaktionen eingesetzt, weil nur diese Reaktionen bei milden Temperaturen verlaufen (die Erwärmung der Reaktionslösungen zeigte bereits ab 50 °C nach DC-Kontrolle eine erhebliche Iodabspaltung unter Bildung des nicht halogenierten Indodicarbocyanins **33a**). Als

Ausgangsmaterial für die drei wichtigsten Typen palladiumkatalysierter Reaktionen an der Methinkette diente das gut zugängliche *meso*-Brom-Indodicarbocyanin **34a**. Anders als beim *meso*-Brom-Indocyanin **52**, bei dem das *meso*-ständige Brom durch die geminalen Methylgruppen abgeschirmt wird, ist beim *meso*-Brom-Indodicarbocyanin **34a** sowie beim *meso*-Iod-Indodicarbocyanin **34b** eine sterische Hinderung des Palladium(0) Angriffs auszuschließen. Das *meso*-Brom-Indodicarbocyanin **34a** ließ sich nach HAGIHARA, HECK und STILLE mit den bereits in Kapitel 3.6.1. vorgestellten Kupplungspartnern umsetzen.

Die erfolgreichen Synthesen durch palladiumkatalysierte Reaktionen mit dem *meso*-Brom-Indodicarbocyanin **34a** und dem *meso*-Iod-Indodicarbocyanin **34b** als Ausgangsverbindungen sind in Schema 14, die Kupplungspartnerkombinationen, Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und Schmelzpunkte in Tab. 19 zusammengefaßt.

Beide *meso*-Halogen-Indodicarbocyanine **34a** und **34b** zeigten unter den Reaktionsbedingungen der palladiumkatalysierten Kupplungsreaktionen eine Halogenabspaltung unter Bildung des nicht halogenierten Indodicarbocyanins **33a** als Nebenprodukt, weshalb auch die nur mäßigen Ausbeuten zustande kamen. Eine Kreuzkupplungsreaktion des HAGIHARA-Typs mit *p*-Aminophenylacetylen **62d** und *p*-Dimethylaminophenylacetylen **62e**, beides Elektronendonator-Systeme, mißlang. Die Reaktionslösungen entfärbten sich unter Bildung undefinierter Produktgemische. Auch die durchgeführten Kreuzkupplungsreaktionen des STILLE-Typs mit 2-Pyridin-tri-*n*-butylstannan **88** ergaben nur Spuren des gewünschten Produktes (DC-Kontrolle).

Erfolgreich konnten HAGIHARA-Reaktionen mit dem einfachen Phenylacetylen **62a** und den als Elektronenakzeptor-Systemen einzustufenden *p*-Cyanophenylacetylen **62f** und *p*-Nitrophenylacetylen **62g** durchgeführt werden. Von dem hergestellten *meso*-Cyanophenylethynyl-Indodicarbocyanin-Tetrafluoroborat **97** wurden mittels Kristallisation nach der Gasdiffusionsmethode^[113] aus Aceton Kristalle gewonnen, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren und ein Moläquivalent Lösungsmittel enthielten.



Schema 14: Kettensubstituierte Indodicarbocyanine **96–101** durch Arylethinylierung, Arylvinylierung und Heteroarylierung des *meso*-Brom-Indodicarbocyanins **34a** und des *meso*-Iod-Indodicarbocyanins **34b**. Die Kupplungspartnerkombinationen zeigt Tab. 19.

Als Lösungsmittel wurde stets getrocknetes DMF verwendet. Zur Gewährleistung einheitlicher Gegenionen wurde auch hier mit Natriumtetrafluoroboratlösung ausgeschüttelt.

Tab. 19: Palladiumkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen des *meso*-Brom-Indodicarbocyanins **34a** und des *meso*-Iod-Indodicarbocyanins **34b**. Arylsubstituent R nach Schema 14, Eduktkombinationen, Reaktionsdauer t, Reaktionstemperatur ϑ , Ausbeuten und Schmelzpunkte.

Reaktions- Typ	Cyanin	R	Edukte	t [h]	ϑ [°C]	Ausb. [%]	Schmp. [°C]
HAGIHARA	96	H	34a / 62a	6–8	55–60	40	227–228
	96	H	34b / 62a	10	20–25	50	s. o.
	97	CN	34a / 62f	6–8	55–60	32	173–176
	97	CN	34b / 62f	10	20–25	41	s. o.
	98	NO ₂	34b / 62g	8	20–25	16	246–247
HECK	99	H	34a / 58a	6	115–120	19	258–260
	100	OMe	34a / 58b	6	115–120	10	252–253
STILLE	101		34a / 89	9	115–120	24	219–222

Im Gegensatz zu den *meso*-Halogen-Pentamethin-Cyaninen **34a** und **34b** ließen sich die *meso*-Halogen-Monomethin-Cyanine **52** und **55** nicht mit Phenylacetylen **62a** als Ethinkomponente im Sinne einer HAGIHARA-Reaktion kuppeln. Bereits nach kurzen Reaktionszeiten (ca. 5–10 Minuten) verfärbten sich die Reaktionslösungen von Rot nach Gelb. Dieses Indiz für eine reine Halogenabspaltung konnte durch die ¹H-NMR-Spektren der isolierten Reaktionsprodukte bestätigt werden. Eine STILLE-Reaktion mit dem *meso*-Brom-Indocyanin **52** und 2-Thienyl-tri-*n*-butylstannan **89** führte ebenfalls nur zur Dehalogenierung.

3.7. Oligomere Cyanine

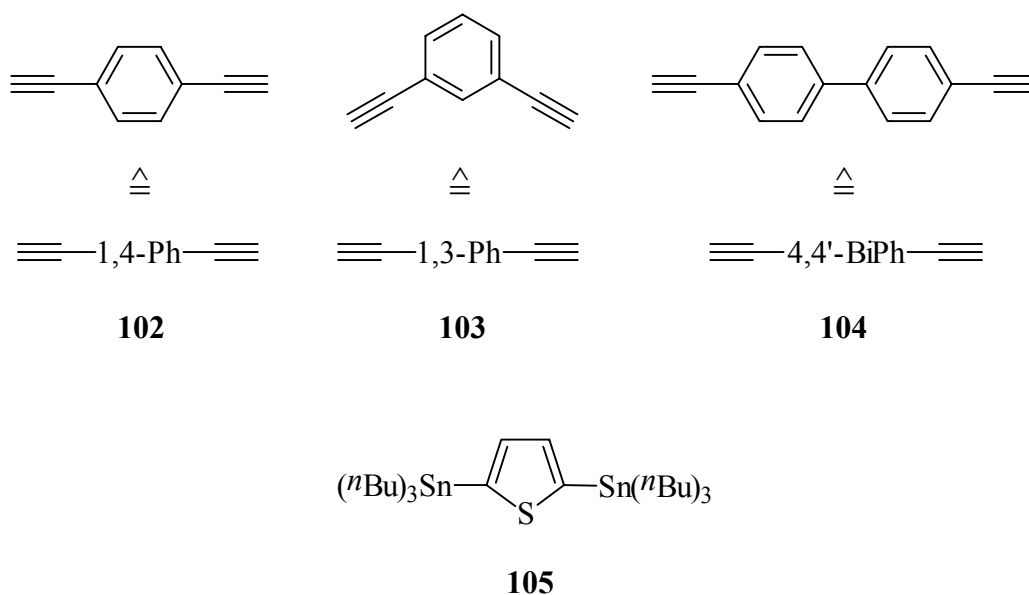
Die wahrscheinlich interessanteste Klasse der vorgestellten neuartigen Cyaninfarbstoffe dieser Arbeit stellen wohl die "Oligomeren" dar. Sie sind durch palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen zwischen geeignet substituierten Cyaninen und π -Brücken (Thiophen-, Ethin-, Diethinylbenzol-, Diethinylbiphenyl-Brücken) zugänglich. Von besonderem Interesse war dabei die mögliche elektronische Wechselwirkung zwischen den Teilchromophoren.

Alle oligomeren Cyaninfarbstoffe wurden mit Perchlorat als Gegenion hergestellt. Seine Einführung erfolgte vor dem letzten Reinigungsschritt, der Heißextraktion, in fast allen Fällen durch Schütteln von Lösungen der Farbstoffe in Dichlormethan mit wäßriger Natriumperchloratlösung und anschließendem Waschen mit destilliertem Wasser. In einigen Fällen wurde ein Ausfällen der Farbstoffe aus DMF- oder DMSO-Lösungen durch Zugabe von wäßriger Natriumperchloratlösung durchgeführt.

3.7.1. Dimere von Monomethin-, Trimethin- und Pentamethin-Cyaninen durch Kreuzkupplungsreaktionen nach HAGIHARA und STILLE

Im Gegensatz zu den bislang vorgestellten Derivatisierungen von Cyaninen wurden nicht mehr mono-, sondern bifunktionelle Kupplungskomponenten eingesetzt, wie bisethinylierte Aromaten und ein bisstannyliertes Thiophen. Die eingesetzten Cyaninfarbstoffe tragen jeweils nur einen reaktionsfähigen Halogensubstituenten, besitzen also nur einen Verknüpfungspunkt.

Die bei der Synthese dimerer Cyanine mit Ethinbrücken eingesetzten Diethinylaromaten **102**, **103** und **104** (vollständige und verkürzte Strukturformeln s. unten) wurden über die bereits in Kapitel 3.6.1.2. vorgestellte Butinolroute^[121, 122] aus den jeweiligen Diiodaromaten gewonnen. Das zur Herstellung dimerer Cyanine mit Thiophenbrücke verwendete 2,5-Bis-(tri-*n*-butyl-stannyl)thiophen **105** war nach GRONOWITZ et al.^[125] oder CHADWICK et al.^[126] über Quenchen des in 2- und 5-Position dilithiierten Thiophens mit Tri-*n*-butylzinnchlorid zugänglich.



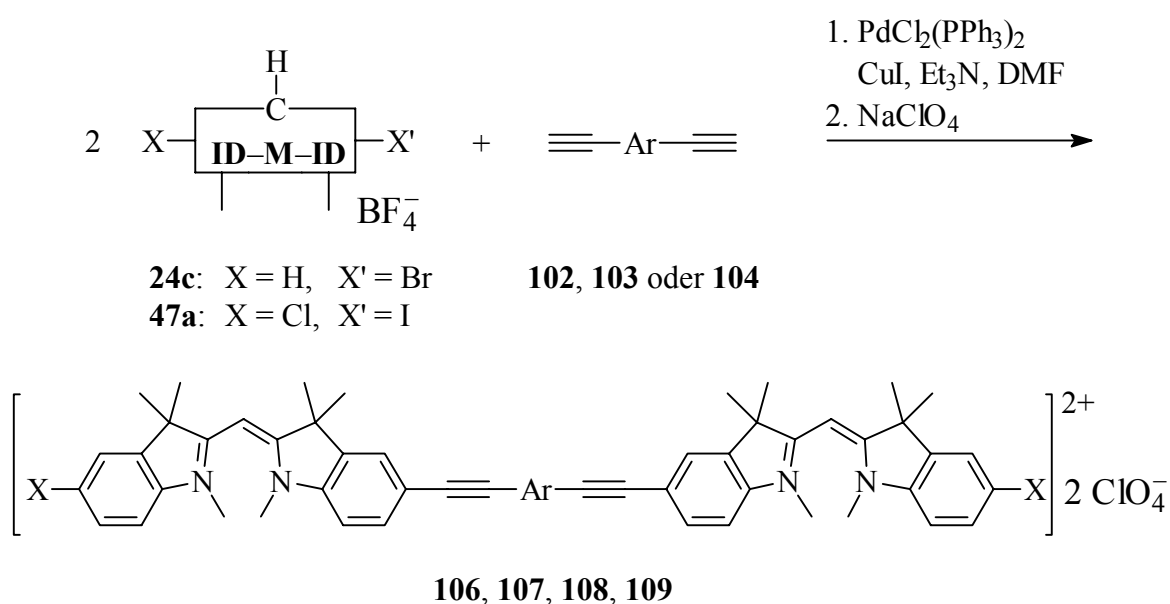
Vorzugsweise wurden die Cyaninverknüpfungen nach dem HAGIHARA-Typ mit dem 1,4-Diethynylbenzol **102** für alle Cyanine der Indolreihe, dem unsymmetrischen Indothiacyanin **53**, dem Thiacyanin **27b** und dem *meso-Aza*-Thiacyanin **36** durchgeführt. Jeweils nur ein Dimer aus Indocyaninen und den Bisethinylverbindungen **103** (nicht konjugationsfähig) und **104** wurde hergestellt. Für Dimere mit Thiophenbrücke stand als Kupplungskomponente nur das 2,5-Bis-(tri-*n*-butyl)stannylthiophen **105** zur Verfügung.

3.7.1.1. Dimere von Monomethin-, Trimethin- und Pentamethin-Cyaninen durch Kreuzkupplungsreaktionen nach HAGIHARA

Die Darstellung der dimeren Cyanine erfolgte mit einem nahezu äquimolaren Verhältnis zwischen halogeniertem Cyanin und Ethingruppe, um eine möglichst vollständige Dimerisierung zu erreichen. Die übrigen Mengenanteile für die Reaktionen des HAGIHARA-Typs sind dem Experimentalteil zu entnehmen. Als Lösungsmittel diente stets getrocknetes DMF.

3.7.1.1.1. Endgruppenverbrückte Monomethin-Cyanin-Dimere

Sowohl endgruppen-monobromierte als auch -iodierte Monomethin-Cyanine wurden dimerisiert. Ein zusätzlicher Chlorsubstituent in der zweiten Endgruppe reagierte nicht, war aber ein guter massenspektrometrischer "Indikator" der Dimerisierung. Die Umsetzung zweier Indocyanine mit Diethynylaromaten zu drei konjugationsfähigen und einem nicht konjugationsfähigen Dimeren zeigt Schema 15. Die Eduktkombinationen, Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und Schmelzpunkte der Produkte sind in Tab. 20 wiedergegeben.

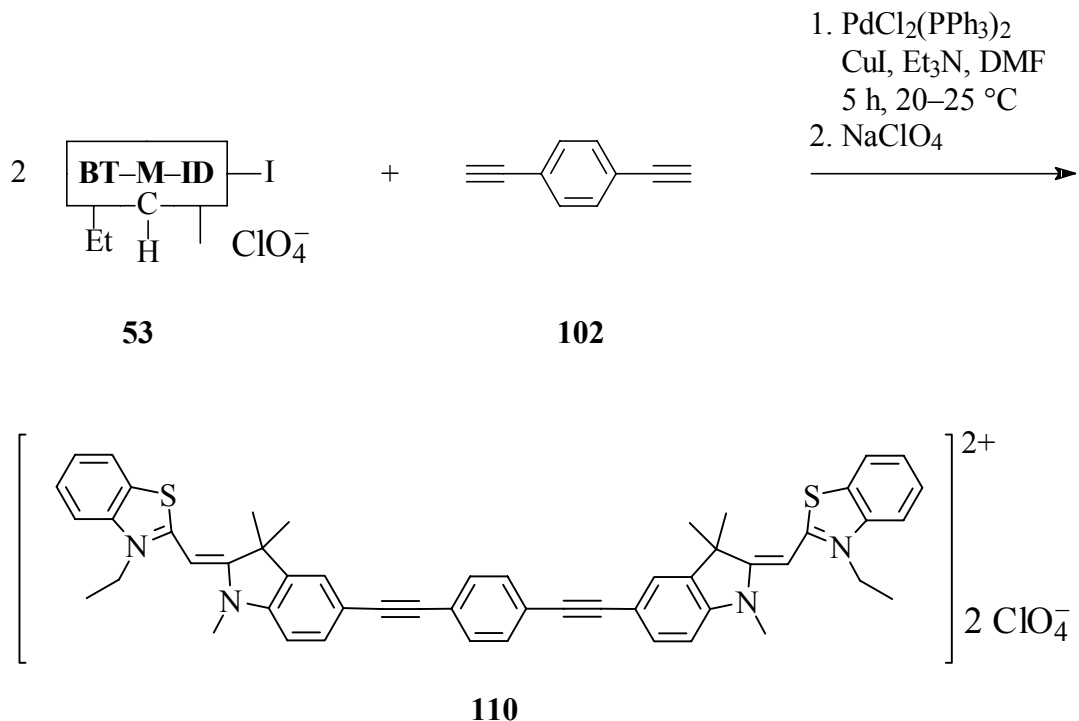


Schema 15: Dimere Cyanine **106** und **108** aus **24c** und **102** bzw. **103**, dimere Cyanine **107** und **109** aus **47a** und **102** bzw. **104**.

Tab. 20: Diethinylverbrückte Indocyanine **106–109** durch Kupplung nach HAGIHARA (Schema 15). Eduktkombinationen, Aromatenform in der Diethinylbrücke (Ar), Reaktionsdauer t, Reaktionstemperatur ϑ , Ausbeuten und Schmelzpunkte.

Cyanin	Edukte	X	Ar	t [h]	ϑ [°C]	Ausb. [%]	Schmp. [°C]
106	24c 102	H	1,4-Ph	14–16	55–60	35	268–269 (Zers.)
107	47a 102	Cl	1,4-Ph	8	20–25	24	278–279 (Zers.)
108	24c 103	H	1,3-Ph	14–16	55–60	19	218–221 (Zers.)
109	47a 104	Cl	4,4'-BiPh	8	20–25	20	261–263 (Zers.)

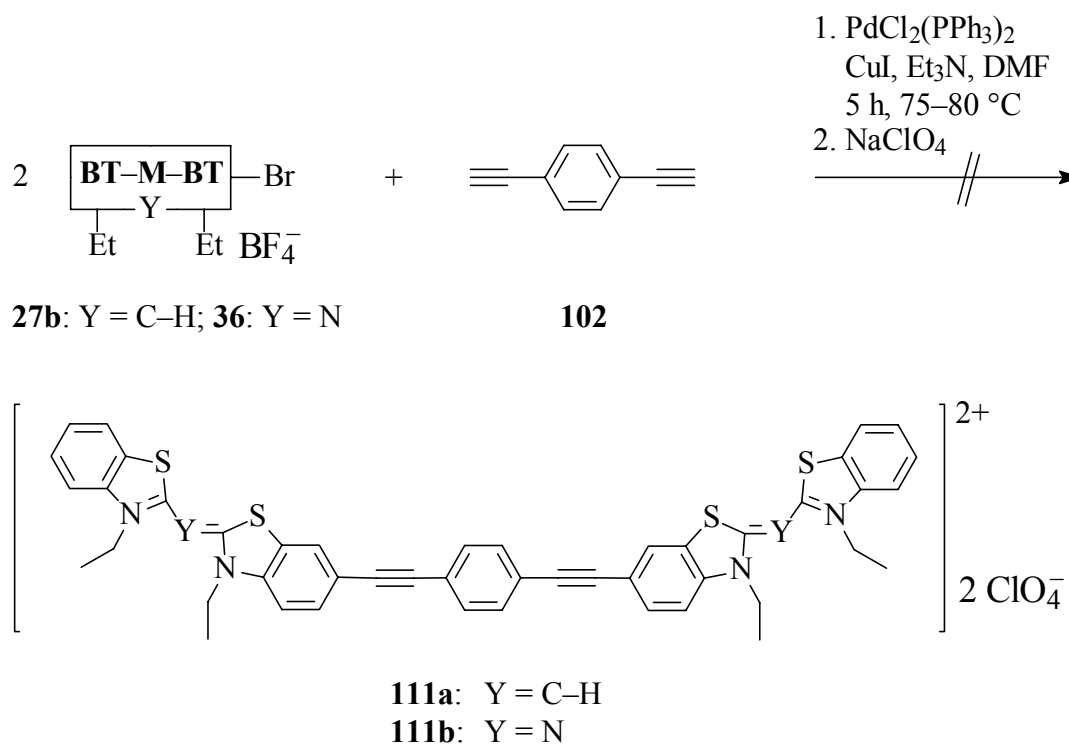
Die Reaktion des monoiodierten Indothiacyanins **53** mit 1,4-Diethinylbenzol **102** lieferte in 20proz. Ausbeute das neue Dimer **110** vom Schmp. 326 °C (explosionsartige Zers.).



Aufgrund eigener Berechnungen und erhaltener kristallographischer Daten - s.a. Kapitel 4.3.2. - ist bekannt, daß die unsubstituierten Indothiacyanin-Chromophore in der formulierten *all-trans* Konformation vorliegen. Das dimere Monomethin-Cyanin **110** sollte

das Bindeglied zwischen den im Chromophor verdrehten (*di-cis* Konformation, ca. 45°) dimeren Monomethin-Cyaninen mit reinen Indolinendgruppen - s.a. Kapitel 4.3.1. - und den Dimeren mit reinen Benzothiazolendgruppen darstellen.

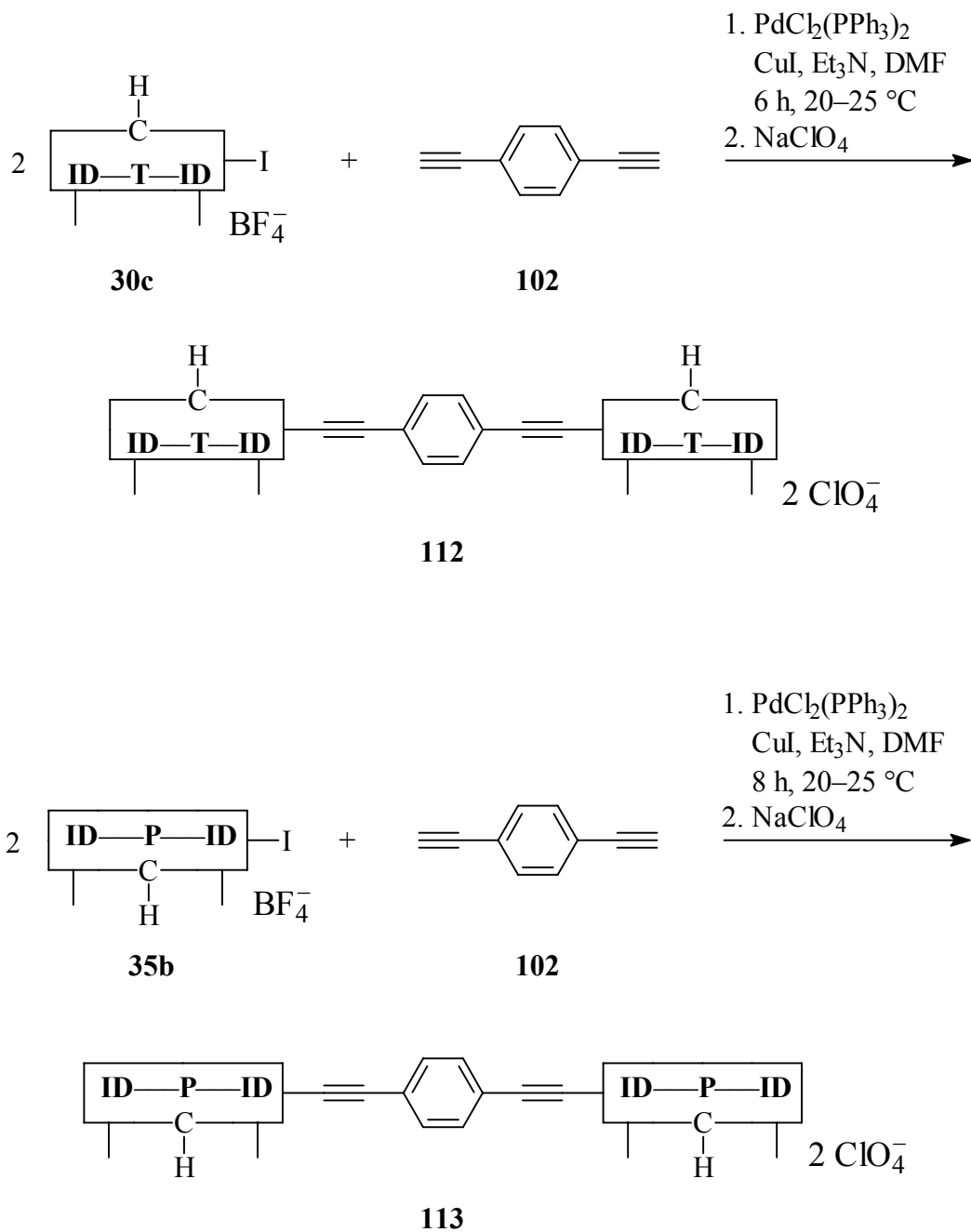
Als Cyaninderivate zur Synthese solcher Dimeren mit reinen Benzothiazolendgruppen standen mir das 6-Brom-Thiacyanin **27b** und das *meso-Aza*-6-Brom-Thiacyanin **36** zur Verfügung. Die Versuche zur Darstellung solcher Thiacyanin-Dimeren mit Ethinbrücken verliefen nicht befriedigend. Die jeweiligen Umsetzungen des 6-Brom-Thiacyanins **27b** und des *meso-Aza*-6-Brom-Thiacyanins **36** mit 1,4-Diethinylbenzol **102** nach den üblichen HAGIHARA-Bedingungen zu den Dimeren **111a** bzw. **111b** ergaben immer Produktgemische aus ungefähr vier Verbindungen (DC-Kontrolle). Diese konnten aufgrund sehr schlechter Löslichkeiten der Thiacyanine nach den üblichen Methoden nicht wie üblich sauber getrennt werden.



Die Reinigungen durch Säulen- oder präparative Schichtchromatographie konnten aufgrund der schlechten Löslichkeiten nicht angewendet werden. Die Verwendung von *N*-Ethylgruppen reicht für Dimere dieses Typs nicht aus, um Löslichkeiten zu erzielen, die eine erfolgreiche Reinigung gestatten.

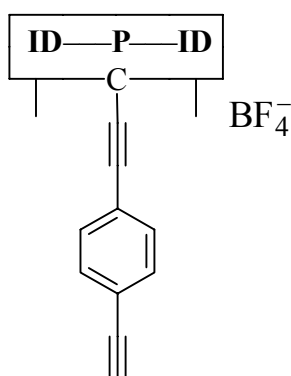
3.7.1.1.2. Endgruppenverbrücktes Indocarbo- und Indodicarbocyanin-Dimer und kettenverbrücktes Indodicarbocyanin-Dimer

In Anlehnung an die gelungenen Dimerisierungen der Monomethine mit Indolinendgruppen konnten auch das Tri- und Pentamethin der Indolreihe unter HAGIHARA-Bedingungen über eine ihrer Endgruppen zu den Farbsalzen **112** bzw. **113** dimerisiert werden (Schema 16).



Schema 16: Dimeres Indocarbo- und Indodicarbocyanin **112** bzw. dimeres Indodicarbocyanin **113** mit "Tolanbrücken".

Die Reinigung dieses Dimeren gestaltete sich sehr schwierig. Nach der DC-Kontrolle am Reaktionsende lagen immer mehrere Produkte vor, die annähernd den gleichen R_F -Wert besaßen. Diese konnten identifiziert werden als das bei solchen Reaktionen mit *meso*-halogenierten Indodicarbocyaninen immer auftretende entdodierte Indodicarbocyanin **33a** (vgl. Kapitel 3.6.2.), nicht umgesetztes Edukt **34b**, das gewünschte Dimer **114** und Spuren eines blauen Nebenprodukts, dem vermutlich die folgende Struktur eines Monoethinylprodukts zukommt:



Die Reinigungsschritte wurden so gewählt, daß zunächst durch mehrere Extraktionen mit verschiedenen Lösungsmitteln die besser löslichen Verunreinigungen aus dem ausgefällten und abfiltrierten Reaktionsprodukt größtenteils herausgelöst wurden (dabei löste sich auch immer etwas gewünschtes Rohprodukt **114** mit), um dann die endgültige Abtrennung des gewünschten Dimeren **114** von noch vorhandenen Verunreinigungen mittels präparativer Schichtchromatographie zu vollziehen. Nach dem Eluieren und der Einführung des Perchloratanions wurde durch abschließende Heißextraktion das Dimer **114** als grünes Pulver in einer Ausbeute von nur 5 % und einem Schmelzpunkt von 263–265 °C (Zers.) erhalten.

3.7.1.2. Dimere von Monomethin-, Trimethin- und Pentamethin-Cyaninen durch Kreuzkupplungsreaktionen nach STILLE

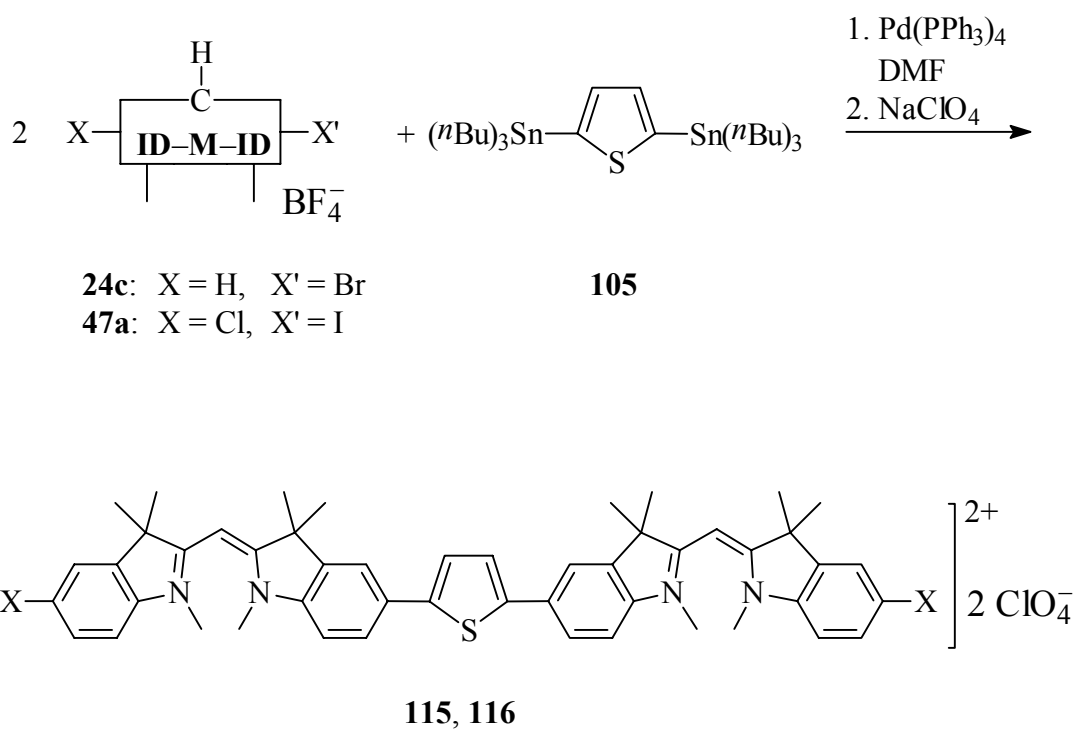
Die Darstellung der dimeren Cyanine erfolgte bei diesem Reaktionstyp mit einem exakt äquimolaren Verhältnis von reaktionsfähigem Halogen der Cyanine zu jeder Stannangruppe des Thiophens und einer Katalysatormenge von 1.05 mol-% Pd(PPh₃)₄. Als Lösungsmittel diente stets getrocknetes DMF. Alle Dimeren wurden durch Umschütteln in die Perchlorate überführt.

Als Halogenedukte sind außer bei einem Indocyanin, das als Iodderivat eingesetzt wurde, ausnahmslos endgruppenbromierte Cyanine verwendet worden.

3.7.1.2.1. Dimere Monomethin-Cyanine

Bei den Indocyaninen wurden für die Kreuzkupplungen nach STILLE ebenfalls das 5-Brom-Indocyanin **24c** und das 5-Chlor-5'-Iod-Indocyanin **47a** als Cyaninedukte eingesetzt.

Bei dem aus dem 5-Chlor-5'-Iod-Indocyanin **47a** erhaltenen Dimer mit Thiophenbrücke (**116**) diente auch hier der zusätzlicher reaktionsträger Chlorsubstituent in der zweiten Endgruppe als geeigneter massenspektrometrischer "Indikator" für die Dimerisierung. Die palladiumkatalysierte Umsetzung der Indocyanine **24c** bzw. **47a** mit 2,5-Bis-(tri-*n*-butylstannyl)thiophen **105** zu den konjugationsfähigen Dimeren **115** bzw. **116** zeigt Schema 17. Die Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und Schmelzpunkte der Dimeren **115** und **116** sind in Tab. 21 wiedergegeben.

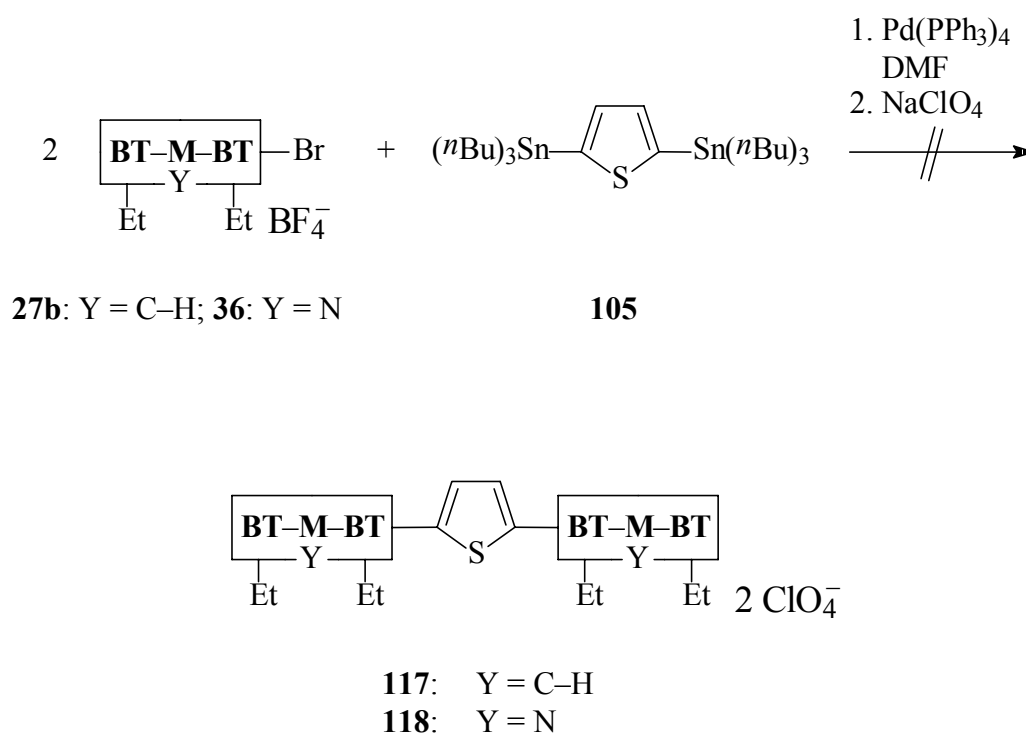


Schema 17: Thiophenverbrückte Indocyanin-Dimere **115**, **116** durch palladiumkatalysierte Umsetzung des 5-Brom-Indocyanins **24c** und des 5-Chlor-5'-Iod-Indocyanins **47a** mit 2,5-Bis-(tri-*n*-butyl-stannyl)thiophen **105**.

Tab. 21: Thiophenverbrückte Indocyanin-Dimere **115**, **116** durch Kupplung nach STILLE. Reaktionsdauer *t*, Reaktionstemperatur ϑ , Ausbeuten und Schmelzpunkte.

Cyanin	Edukt	X	<i>t</i> [h]	ϑ [°C]	Ausb. [%]	Schmp. [°C]
115	24c	H	5	110–115	58	278–279 (Zers.)
116	47a	Cl	6	100	41	313–314 (Zers.)

Bei der Gewinnung von thiophenverbrückten Dimeren aus dem 6-Brom-Thiacyanin **27b** und dem *meso*-Aza-6-Brom-Thiacyanin **36** nach STILLE resultierten ähnliche Probleme wie bei der Herstellung ethinverbrückter Dimere nach HAGIHARA (vgl. Kapitel 3.7.1.1.1.). Zwar setzten sich die Edukte nach DC-Kontrolle zu den Dimeren **117** bzw. **118** um, doch die Aufarbeitungen inklusive der Reinigungen gestaltete sich als äußerst schwierig und analysenreine Produkte der Dimeren **117** und **118** waren letztlich nach den üblichen Methoden nicht zu erhalten.



Wegen der schlechten Löslichkeit der Dimeren **117** und **118** kamen für die Reinigung weder Säulen- noch präparative Schichtchromatographie in Betracht. Die Nebenprodukte (DC-Kontrolle) konnten nicht abgetrennt werden.

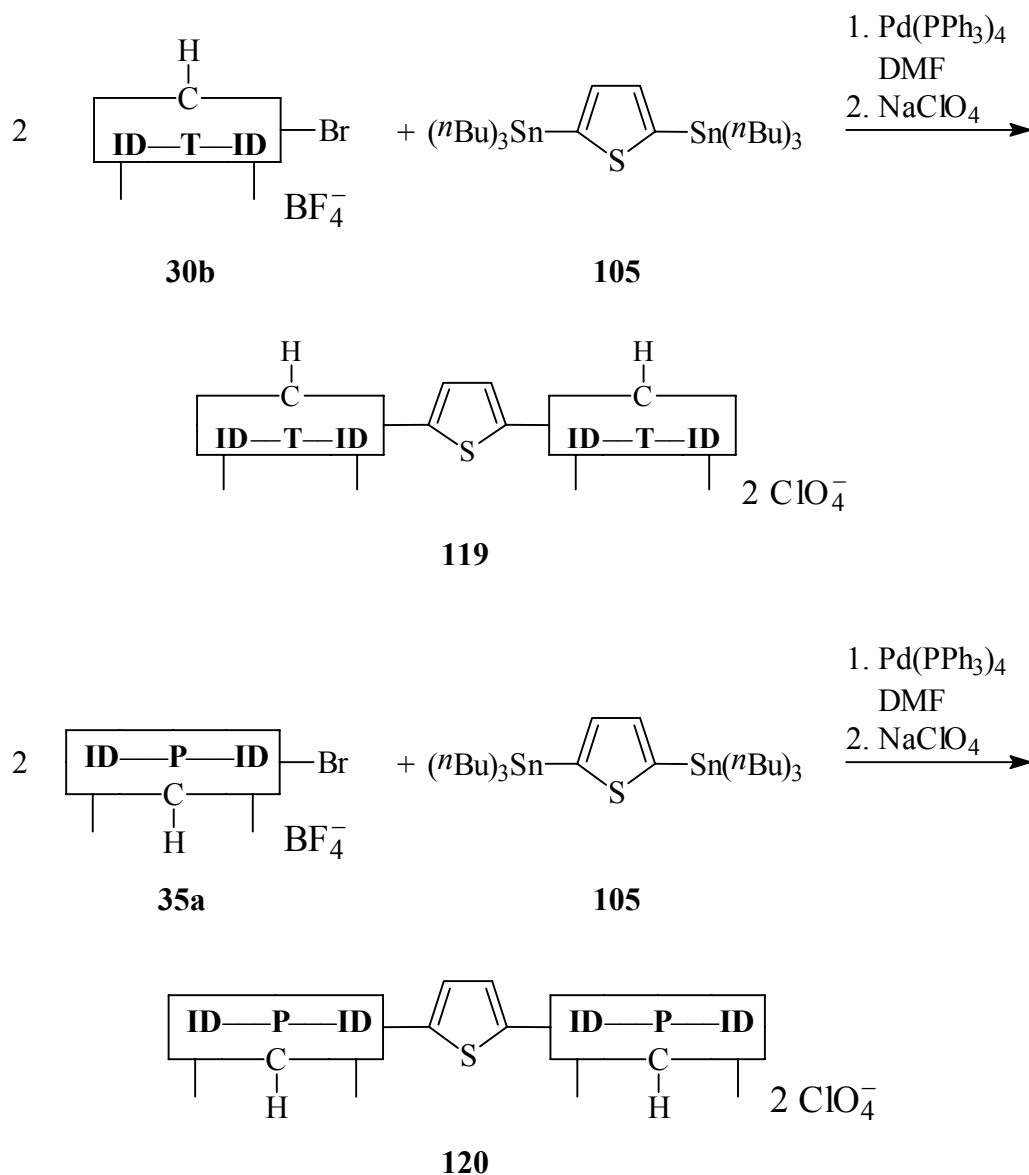
Für diese beiden Dimeren der Benzothiazolreihe mit Thiophenbrücke gilt die gleiche Schlußfolgerung wie sie für die Dimeren mit Ethinbrücke **111** (Kapitel 3.7.1.1.1.) getroffen wurde. Die Verwendung von *N*-Ethylgruppen ist auch hier nicht ausreichend. Um durch eine befriedigende Löslichkeit die Reinigungen erfolgreicher zu gestalten, sollten längere *N*-Alkylreste gewählt werden.

Die Verbindungen **117** und **118** sowie die Dimeren mit Ethinbrücke **111** werden aus den geschilderten Gründen nicht im experimentellen Teil behandelt.

3.7.1.2.2. Ein dimeres Indocarbo- und Indodicarbocyanin

Die Herstellung der thiophenverbrückten Indocyanine (**115** und **116**) lieferte bei der Kreuzkupplung nach STILLE über das Iod-Derivat **47a** nach Ausweis der DC-Kontrolle eine größere Menge an polarem Nebenprodukt. Bei der Kreuzkupplung über das 5-Brom-Indocyanin **24c** resultierte stets eine höhere Ausbeute und daher wurden auch nur die Mono-Bromderivate des Indocarbo- und Indodicarbocyanins (**30b** und **35a**) als Edukte für die Gewinnung der thiophenverbrückten Dimeren **119** und **120** verwendet. Schema 18 zeigt die Darstellungen beider Dimere, Tab. 22 die Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und Schmelzpunkte. Die relativ schlechten Ausbeuten dieser Verbindungen beruhen auf Verlusten durch mehrfaches Extrahieren.

Die ^1H -NMR-Spektren des dimeren Indocarbocyanins **119** und des dimeren Indodicarbocyanins **120** geben Nebenprodukte mit einem Anteil von 10 bzw. 5 % zum Hauptprodukt an, während weder die DC-Kontrolle noch die Massenspektren eine Verunreinigung zeigten. Die Mengenverhältnisse von Haupt- und Nebenprodukten änderten sich nach den einzelnen Extraktionsschritten nicht. Diesen Befund kann man auf der Basis von zwei Hypothesen deuten: Entstehung von 1. Isomeren und 2. Aggregaten von Cyaninen. Eine Überprüfung ist nicht erfolgt. Eine interessante Beobachtung wurde dazu bei der Auswertung der UV/Vis-Spektren gemacht, die die Habitus der längstwelligsten Absorptionsbanden von **119**, **120** betrifft.(vgl. Kapitel 4.5.7.)



Schema 18: Thiophenverbrückte Dimere **119**, **120** durch palladiumkatalysierte Umsetzung des 5-Brom-Indocarbocyanins **30b** und des 5-Brom-Indodicarbocyanins **35a** mit dem 2,5-Bis-(tri-*n*-butyl-stannyl)thiophen **105**.

Tab. 22: Thiophenverbrückte Indocarbo- und Indodicarbocyanine **119** und **120** durch Kupplung nach STILLE. Reaktionsdauer *t*, Reaktionstemperatur ϑ , Ausbeuten und Schmelzpunkte.

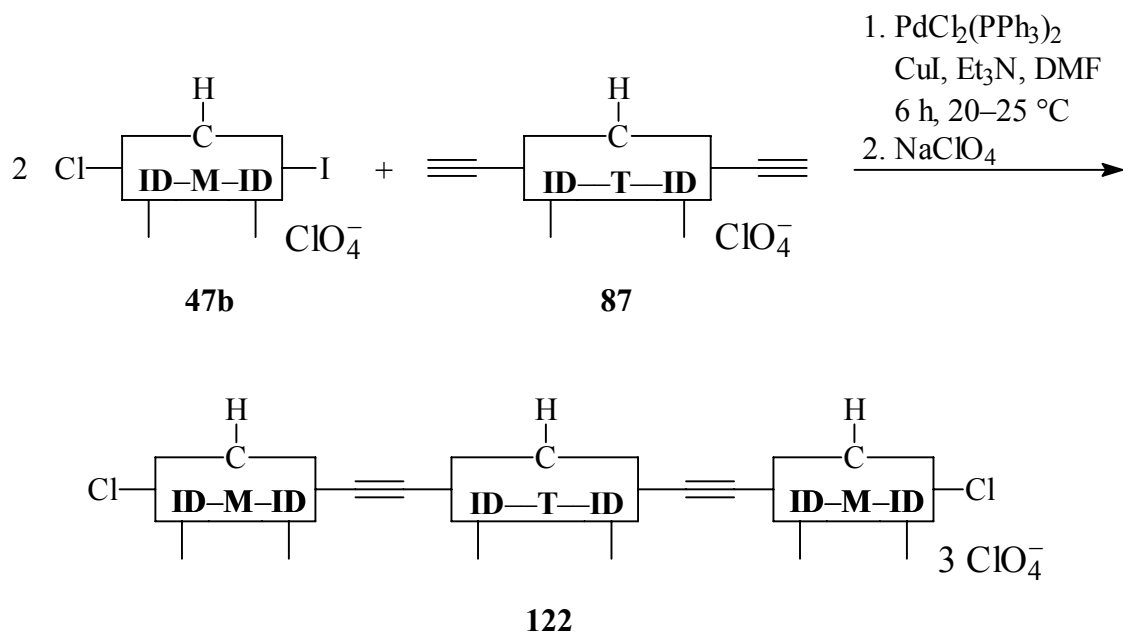
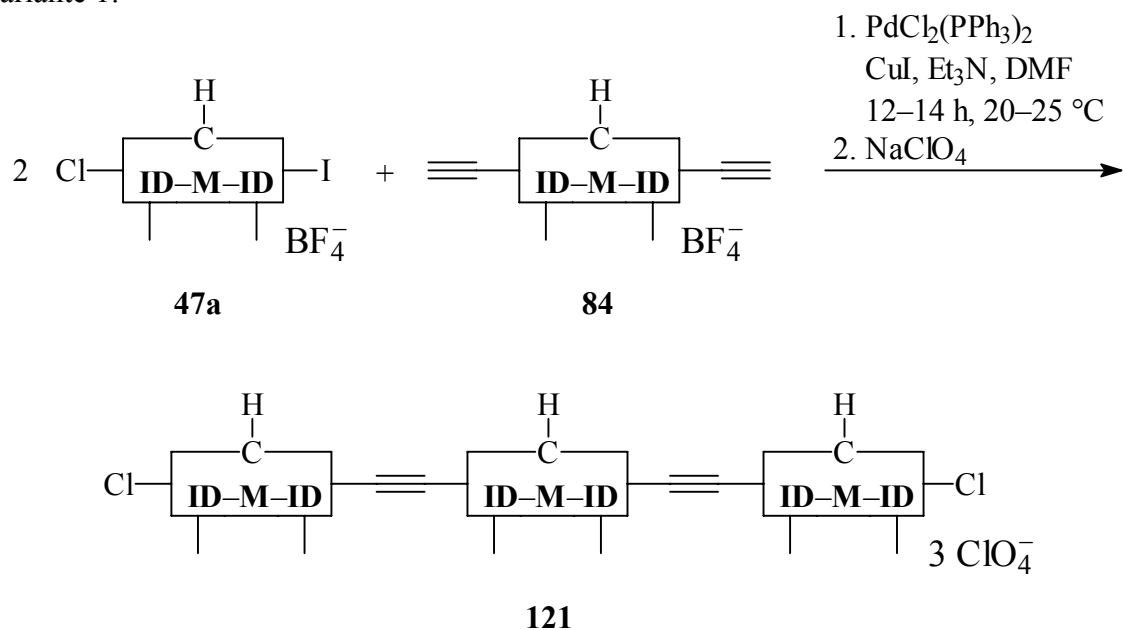
Cyanin	Edukt	<i>t</i> [h]	ϑ [°C]	Ausb. [%]	Schmp. [°C]
119	30b	4	110–115	13	252–256 (undeutlich)
120	35a	12	110–115	8	234–238 (undeutlich)

3.7.2. Trimere Cyanine mit Ethinbrücken durch Kreuzkupplungsreaktionen nach HAGIHARA

Die Synthese der trimeren Cyanine erfolgte nach dem Baukastensystem in zwei Varianten. Variante 1: ein Cyanin als Diethinyl- und zwei Cyanine als Halogenkomponenten oder Variante 2: ein Cyanin als Dihalogen- und zwei Cyanine als Monoethinylkomponenten. Beide Varianten lieferten ein symmetrisches trimeres Cyanin. Da in zwei Fällen (Indo- und Indocarbocyanin) jeweils eine Diethinylkomponente vorlag, wurde nach Variante 1 das trimere Cyanin **121** aus drei Indocyaninen und das trimere Cyanin **122** aus zwei Indocyaninen und einem Indocarbocyanin hergestellt. Nach Variante 2 erfolgte die Präparation des trimeren Cyanins **123** aus zwei Indocyaninen und einem Indodicarbocyanin. Die nach Variante 1 durchgeführten zwei Synthesen mit den jeweiligen Reaktionsbedingungen sind in Schema 19 zusammengefaßt. Schema 20 gibt die durchgeführte Synthese nach Variante 2 wieder. In Tab. 23 sind die Eduktkombinationen, Ausbeuten und Schmelzpunkte der nach beiden Varianten hergestellten Trimere zusammengestellt.

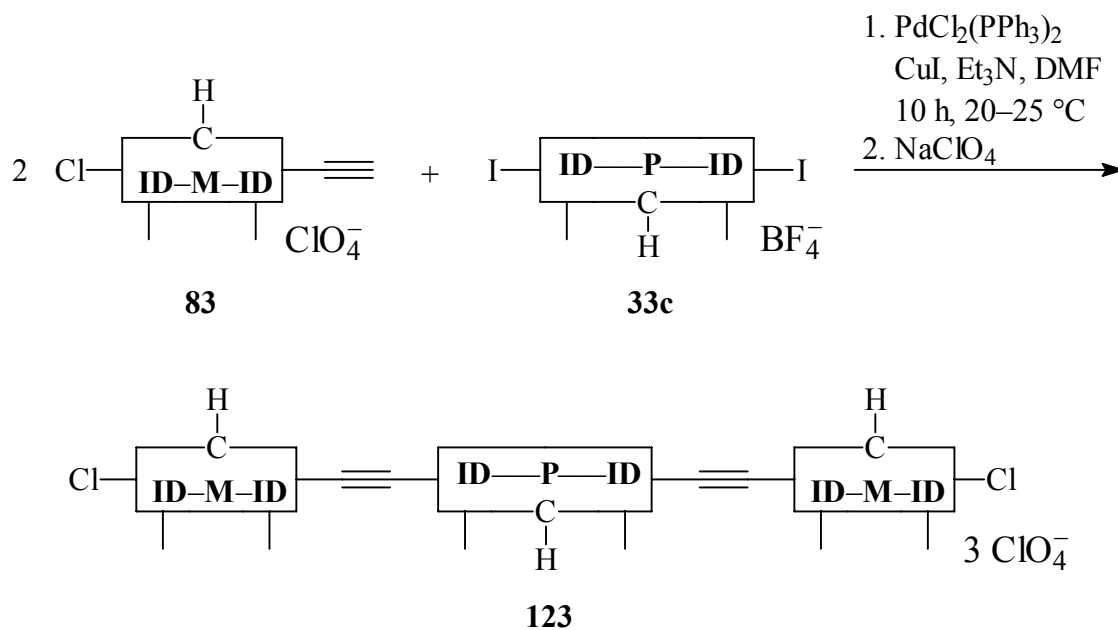
Als reaktionsfähige Halogenkomponenten wurden in beiden Varianten endgruppeniodierte Cyanine eingesetzt. Die Eduktauswahl wurde so getroffen, daß in den Trimeren die terminalen Monomethinkomponenten immer einen Chlorsubstituenten tragen. Dieser diente auch hier als massenspektrometrischer "Indikator" für die Trimerbildung. Die Trimeren wurden als Perchlorate präpariert. Die Herstellung der trimeren Cyanine erfolgte mit einem nahezu äquimolaren Verhältnis (100–105 mol-%) von Ethingruppe zum Iodsubstituenten, um eine möglichst vollständige Trimerisierung zu gewährleisten. Die übrigen Mengenteile der Reaktionen des HAGIHARA-Typs zur Darstellung von Endgruppen-Trimeren sind dem Experimenterteil zu entnehmen. Als Lösungsmittel wurde stets getrocknetes DMF verwendet.

Variante 1:



Schema 19: Synthese der trimeren Cyanine **121**, **122** nach Variante 1: Umsetzung des Diethinyl-Indocyanins **84** mit zwei Äquivalenten Monoiod-Indocyaninen **47a** zum Trimer mit drei Monomethin-Einheiten **121**. Umsetzung des Diethinyl-Indocarbocyanins **87** mit zwei Äquivalenten monoiodiertem Indocyanin **47b** zum Trimer mit einer Indocarbocyanin- und zwei Indocyanin-Einheiten **122**.

Variante 2:



Schema 20: Synthese des trimeren Cyanins **123** nach Variante 2 aus dem Diiod-Indodicarbocyanin **33c** mit zwei Äquivalenten Monoethinyl-Indocyaninen **83**.

Tab. 23: Trimere **121–123** der Indolreihe mit Ethinbrücken durch Kupplung nach HAGIHARA nach den Varianten 1 und 2. Eduktkombinationen, Ausbeuten und Schmelzpunkte.

	Cyanin	Halogenedukt	Ethinyledukt	Ausb. [%]	Schmp. [°C]
Variante 1	121	47a	84	5	277–278 (Zers.)
	122	47b	87	12	280–283 (beginnende Schwarzfärbung)
Variante 2	123	33c	83	17	271–274 (beginnende Schwarzfärbung)

Die geringen Ausbeuten an den Trimeren im Vergleich zu den Endgruppendifimeren mit Ethinbrücke (Kapitel 3.7.1.1.1. und 3.7.1.1.2.) liegen in der mit der Molekülgröße zunehmenden Polarität bei gleichzeitig abnehmender Löslichkeit in lipophilen Solventien begründet. Die Trimeren ließen sich weniger gut als die Dimeren säulenchromatographisch reinigen, und zur abschließenden Heißextraktion waren immer drei bis vier Sequenzen nötig, um genügend reine Endprodukte zu erhalten.

4. Eigenschaften

4.1. Molekülberechnungen und Berücksichtigung spezieller Strukturparameter

In Kapitel 1.3.3. wurden bereits die Programmpakete MOPAC^[40], VAMPC^[41], HYPERCHEM^[42] und CERIUS^{2[43]} vorgestellt. Molekülgeometrien (Z-Matrizen), die als sogenannte Eingabegeometrien (Eingabe-Files) in semiempirischen Rechenverfahren genutzt werden konnten, sind mittels Kraftfeldrechnungen erzeugt worden. Die Programmpakete HYPERCHEM und CERIUS² enthalten neben semiempirischen Programmen diese Rechenoptionen. Bei Verwendung des PC-Programmpakets HYPERCHEM (486er PC, 66 MHz, 16 MB RAM bzw. Pentium 90 MHz, 32 MB RAM) wurden Kraftfeldrechnungen mit der MM⁺-Methode ("Elektrostatic: Atomic Charge") und Polak-Ribier Algorithmus durchgeführt. Wurde das Programmpaket CERIUS² (INDY-Workstation von Silicon Graphics mit 192 MB RAM) für komplette Geometrieoptimierungen eingesetzt, so erfolgten die Kraftfeldrechnungen mit dem implementierten "Minimizer" (Dreiding 2.21^[129] Methode). Für alle Kraftfeldoptimierungen wurde ein minimaler RMS-Gradient von $0.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1}$ eingestellt.

Semiempirische Rechnungen mit den oben erzeugten Z-Matrizen erfolgten entweder auf den genannten PCs mit VAMPC^[41] oder auf der Workstation mit MOPAC 6^[40a] in CERIUS². Die Moleküloptimierungen wurden dann als zufriedenstellend betrachtet, wenn ein Gradient von < 0.01 erreicht war. Die auf diesem Wege berechneten neuen Z-Matrizen (Molekülgeometrien) einiger Cyanine wurden in einem zweiten Schritt wiederum als Eingabe-Files für **CI**- bzw. **FF**-Rechnungen in VAMPC bzw. MOPAC 6 und für einige **PPP**-Rechnungen verwendet. In Tab. 23 sind die für VAMPC und MOPAC 6 in der Befehlszeile verwendeten "Keywords" dieser Rechenschritte am Beispiel eines Cyaninkations zusammengestellt.

Nicht immer läßt sich die Z-Matrix einer kraftfeldoptimierten Molekülstruktur ohne weiteres mit den hier verwendeten "Keywords" in semiempirischen Rechenprogrammen einsetzen. Störungen können immer dann auftreten, wenn z.B. Molekülstrukturelemente "rechenfeindlich" sind. Solche Elemente können beispielsweise Dreifachbindungen^[130] bilden.

Tab. 23: Für semiempirische Rechnungen mit VAMPC und MOPAC 6 in der Befehlszeile verwendete "Keywords" für ein Cyaninkation. 1. Schritt Geometrieoptimierung, 2. Schritt **CI**- (VAMPC) bzw. **FF**-Rechnung (MOPAC 6).

Programm	Schritt	Keywords
VAMPC	1	AM1 CHARGE=1 T=100000 PRECISE
	2	AM1 CHARGE=1 GEO-OK 1SCF PECI=10 HYPERPOL=0.65
MAPAC	1	AM1 T=24.0H CHARGE=1 NOXYZ PRECISE EF DMAX=0.1
	2	AM1 CHARGE=1 NOXYZ 1SCF GEO-OK POLAR

Problematisch für Berechnungen von Molekülen mit diesem Bindungstyp ist die Tatsache, daß bei einer Dreifachbindung vier Kohlenstoffatome quasi eine Gerade bilden. VAMPC und MOPAC 6 können eine Z-Matrix, in der dieses Strukturelement auftaucht, nicht ohne weiteres richtig interpretieren. Diese Unzulänglichkeit kann durch Verwendung kartesischer Koordinaten zur Molekülgeometriebeschreibung oder die Einführung von Dummy-Atomen in die Z-Matrix zur "Überbrückung" der Dreifachbindung(en) umgangen werden. Diese letzte Methode ist sehr arbeitsaufwendig, weil die kraftfeldoptimierten Z-Matrizen von Molekülen mit Dreifachbindungen an den Positionen dieser Bindungen "zerschnitten" und die Dummy-Atome "per Hand" eingeführt werden müssen. Durch Einbeziehung der Dummy-Atome wird die Definition der Dreifachbindungsatome in der Z-Matrix - Bindungslänge/Bindungswinkel/Diederwinkel - verändert. Diese Art der Überbrückung hat trotz dieses Aufwandes den Vorteil, daß sich darüber beispielsweise auch zwei über eine Dreifachverbindung verbrückte Phenylringe coplanar "einfrieren" lassen. Dieses "Einfrieren" (hier nur der Winkel, nicht der Bindungslängen) habe ich aus Vergleichsgründen für alle an Cyanine angeknüpften aromatischen Reste (auch ohne Dummy-Atome) praktiziert.

Bei allen in dieser Arbeit berechneten Cyanin-Geometrien, die Dreifachbindungen aufweisen, sind letztere über Dummy-Atome überbrückt und die über diese Dreifachbindungen mit dem Cyanin verknüpften aromatischen Reste coplanar zur Cyaninendgruppe oder -kette "eingefroren" worden. Eine derart mit MOPAC berechnete

"eingefrorene" Cyaninstruktur mit Dummy-Atomen überbrückten Dreifachbindungen zeigt Abb. 8 am Beispiel des in dieser Arbeit hergestellten Indocarbocyanins **73**.

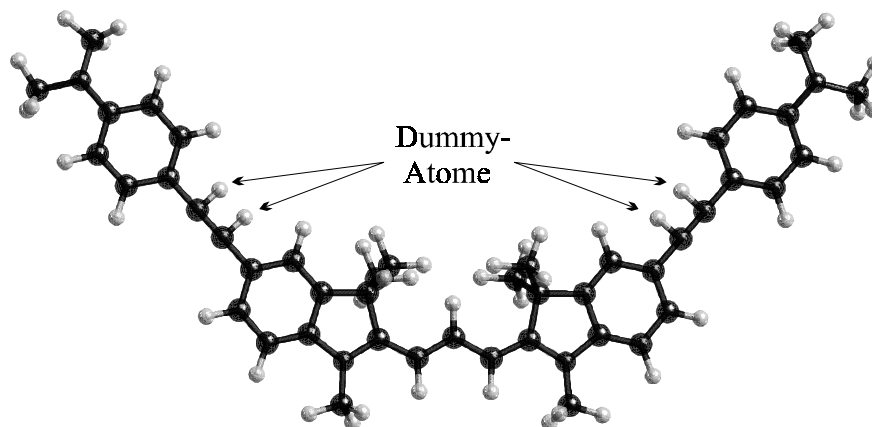


Abb. 8: Berechnete "eingefrorene" Struktur von **73** mit Dummy-Atomen überbrückten Dreifachbindungen.

Einige Berechnungen der linear optischen Eigenschaften von Cyaninen aus mit VAMPC oder MOPAC erzeugten Molekülgeometrien nach dem **PPP**-Verfahren sind mit dem Programm PCSCF3D^[131] von mir durchgeführt worden. Von diesem Programm werden Parameter für Kernladungen Z , Abstoßungsintegrale GA , Ionisationspotentiale WP und die Resonanzintegrale β_0 automatisch zugeordnet, sofern keine externen Vorgaben gemacht werden. Abweichungen von einer planaren Molekülgeometrie (Molekülverdrillung) werden von dem Programm intern durch eine Verringerung der Resonanzintegrale β_0 berücksichtigt. Die mögliche Eingabe globaler und/oder expliziter externer Parameter zur Berücksichtigung besonderer Moleküleigenschaften wurde von mir zur Berechnung von Cyaninen genutzt. Tab. 24a gibt die für Cyaninberechnungen verwendeten internen und externen globalen Parameter wieder. In Tab. 24b sind die zusätzlich verwendeten und explizit zugewiesenen Parameter aufgeführt. Diese wurden so gewählt, daß gezielt besondere Molekülstrukturelemente berücksichtigt und für einzelne Atome oder Bindungen die globalen Parameter überschrieben wurden.

Tab. 24a: Für das Programm PCSCF3D^[131] verwendete interne und externe Parameter für die Kernladung Z , das Abstoßungsintegral GA , Ionisationspotential WP und das Resonanzintegral β_0 (^aB. Knieriem, Göttingen, pers. Mitteilung; ^binterne Parameter).

Atom	F ^{a)}	Cl ^{b)}	Br ^{b)}	I ^{a)}	C ^{a)}	N ^{a)}
Kernladungszahl Z	2	2	2	2	1	1.5
Abstoßungsintegral GA [eV]	13.00	11.30	10.00	9.00	10.84	15.20
Ionisationspotential WP [eV]	-27.00	-25.20	-24.30	-23.00	-11.42	-20.70
Bindungstyp	C \equiv C ^{b)}	C \equiv N ^{a)}	C–F ^{a)}	C–Cl ^{b)}	C–Br ^{b)}	C–I ^{a)}
Resonanzintegral β_0 [eV]	-2.318	-2.200	-1.200	-0.930	-0.700	-0.500

Tab. 24b: Für das Programm PCSCF3D^[131] eingestellte interne und eigene explizite Parameter für die Kernladung Z , das Abstoßungsintegral GA , Ionisationspotential WP und das Resonanzintegral β_0 . (^binterne Parameter; ^ceigene Parameterwahl).

Atom in Bindung	C ^{b)} in C \equiv C		N ^{b)} in C \equiv N		N ^{b)} in NO ₂		N ^{c)} in C– NR ₂	N ^{b)} in C \equiv N	N ^{c)} in C \equiv N
Z	1		1		2		2	1	1
GA [eV]	10.84		12.3		16.6		16.1	12.3	15.2
WP [eV]	-11.42		-14.1		-25.0		-22.9	-14.1	-20.7
Bindungs- typ	C \equiv C ^{c)}	C \equiv C–C ^{c)}	C \equiv N ^{b)}	NC–C ^{c)}	C–NO ₂ ^{b)}	N \equiv O ^{b)}	C–NR ₂ ^{c)}	C \equiv N ^{b)} Pyridin	C \equiv N ^{c)} Kette
β_0 [eV]	-2.3	-1.9	-3.25	-1.9	-1.6	-2.4	-2.2	-2.318	-2.2

Beispielsweise sind die global vorgegebenen Parameter der Cyanin-Stickstoffe nicht auf reine Aminostickstoffe anwendbar.

Die mit dem Programm PCSCF3D^[131] durchgeführten Berechnungen nach dem **PPP**-Verfahren sind programmintern auf eine maximale π -Zentrenzahl von 50 beschränkt. Daher konnten einige oligomere Cyanine nicht berechnet werden.

4.2. Massenspektrometrisches Verhalten von Cyaninen im FAB-Experiment

Die Aufnahme von Massenspektren der in dieser Arbeit synthetisierten Cyanine erfolgte generell nach der für Salze geeigneten Ionisierungsmethode Fast Atom Bombardment (FAB). Bei dieser Methode wird die zu messende Substanz in einer Matrix (hier **NBA**: 3-Nitrobenzylalkohol) gelöst. Durch Beschuß mit schnellen Atomen (z. B. ^{0}Xe) werden die präformierten Ionen in die Gasphase überführt. Sowohl die Aufnahme von Spektren positiver als auch negativer Ionen ist mit dieser Methode möglich. Von organischen Salzen können neben den zu erwartenden Kationen und Anionen auch Aggregate aus Kationen und Anionen (Clusterbildungen) beobachtet werden^[132].

Bemerkenswert ist, daß in den FAB-Spektren von salzartigen Verbindungen auch Molekülionen vom Typ $[\text{M}]^{+\cdot}$ bzw. $[\text{M}]^{-\cdot}$ auftreten können. Im Fall der Cyanine nimmt diese Tendenz zur Bildung von $[\text{M}]^{+\cdot}$ mit steigender Kettenlänge zu. Dieses Verhalten konnte bei den Indocyaninen, bei den Indocarbocyaninen andeutungsweise und deutlich bei den Indodicarbocyaninen festgestellt werden. Beim direkten Vergleich dieses Verhaltens der Cyanine mit Indolinendgruppen zu den wenigen hergestellten Cyaninen mit Benzothiazolendgruppen scheint letztere Verbindungsklasse eine größere Tendenz zur Molekülionbildung zu besitzen. Bereits das Spektrum des einfachen Thiocarbocyanins **28** zeigt ein Molekülionen-Signal.

Das Verhalten einiger Cyanine soll in den nächsten Abschnitten diskutiert werden.

4.2.1. Monokationische Cyanine

Ein schönes Beispiel für das Auftreten von Molekül-Radikalkationen im positiven FAB-Spektrum ist das neue Indodicarbocyanin-Derivat **100**. Abb. 9 zeigt einen Ausschnitt des Spektrums mit dem Kation bei m/z 515 (100 %) und dem Molekülionensignal $[\text{M}]^{+\cdot}$ bei m/z 602 (5 %).

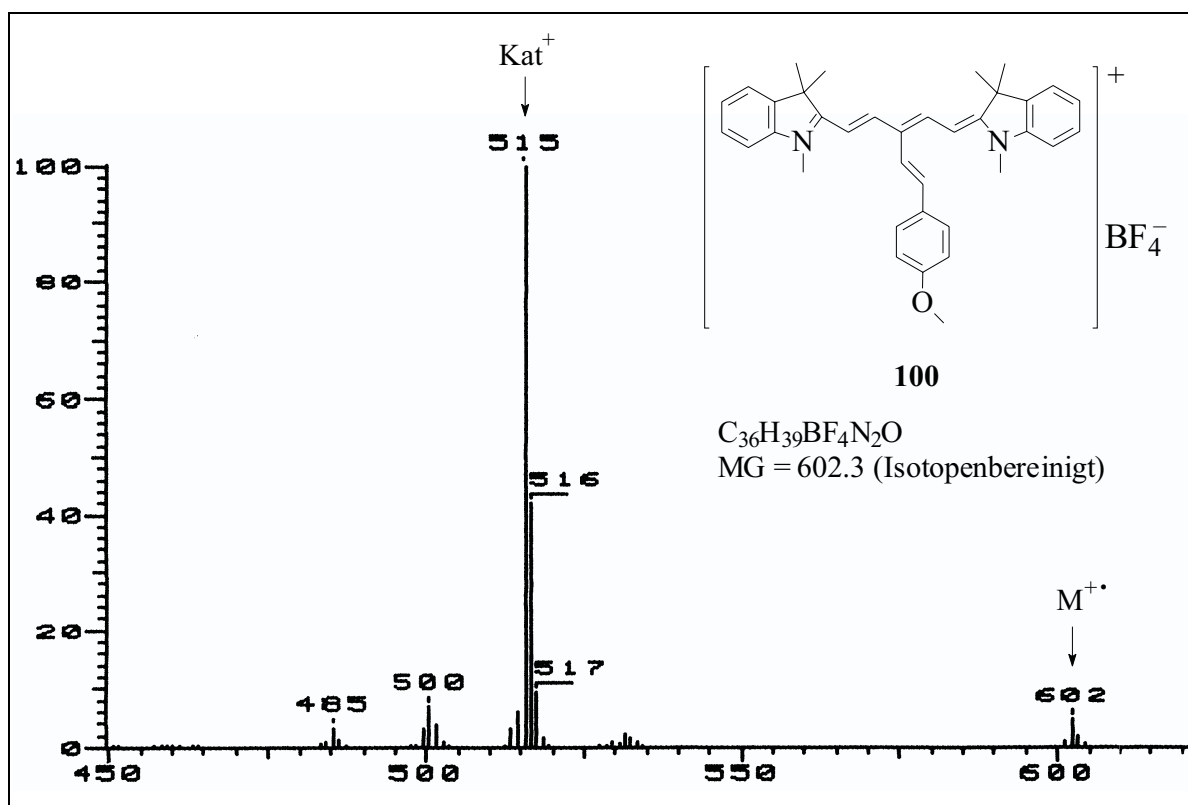


Abb. 9: Ausschnitt aus dem positiven FAB-Spektrum des Indodicarbocyanis **100**. Signale des Farbstoffkations bei m/z 515 und des Molekülions bei m/z 602.

Außer Verbindung **100** - als Paradebeispiel für das Auftreten von Molekülionen in den FAB-Spektren ionischer Farbstoffe - zeigen neben dem reinen Indodicarbocyanin **33a** noch die neuen Indodicarbocyanin-Derivate **33b**, **35a**, **35b**, **76**, **96** dieses Verhalten (vgl. Kapitel 6.2.5.).

Auffällig bei allen in dieser Arbeit massenspektrometrisch untersuchten Cyaninen mit reinen Indolinendgruppen ist ein im positiven FAB-Spektrum zu beobachtender Verlust von 15 bzw. 30 Masseneinheiten aus dem Kation, als Folge von Methylgruppenabspaltungen. Häufig ist im positiven FAB-Spektrum auch ein Verlust von 46 Masseneinheiten aus dem Kation zu beobachten. Dessen Zustandekommen wird später in Schema 22 erläutert. Ein Beispiel für die zu beobachtenden Signale zeigt das positive FAB-Spektrum des 5-Brom-Indocyanins **24c** (Abb. 10). Interessant ist im Falle der Methylgruppenabspaltungen, daß die Intensitäten der Kationenmasseneinheiten minus 30 u. gewöhnlich die größeren Werte

annehmen als die der einfachen Methylgruppenabspaltungen. So beträgt die Intensität des Ions $\text{Kat}^+ - 2 \text{ Me}$ 18 % und die des Ions $\text{Kat}^+ - \text{Me}$ 10 % der Intensität des Ions Kat^+ bei m/z 409. Dies läßt Rückschlüsse auf die Stabilität des Reaktionsprodukts zu. Schema 21 zeigt eine Zusammenstellung möglicher Reaktionsprodukte und deren Bildung, formuliert als FAB-induzierte Reaktion in kondensierter Phase^[133].

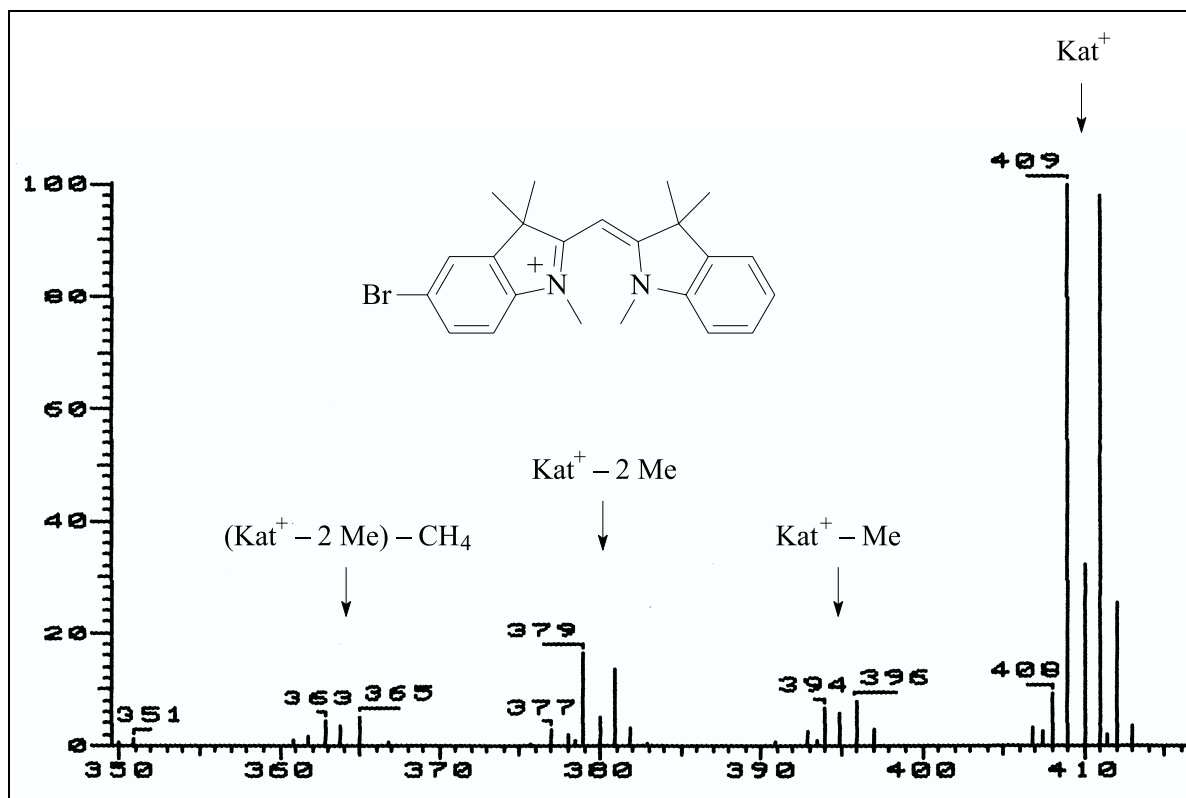
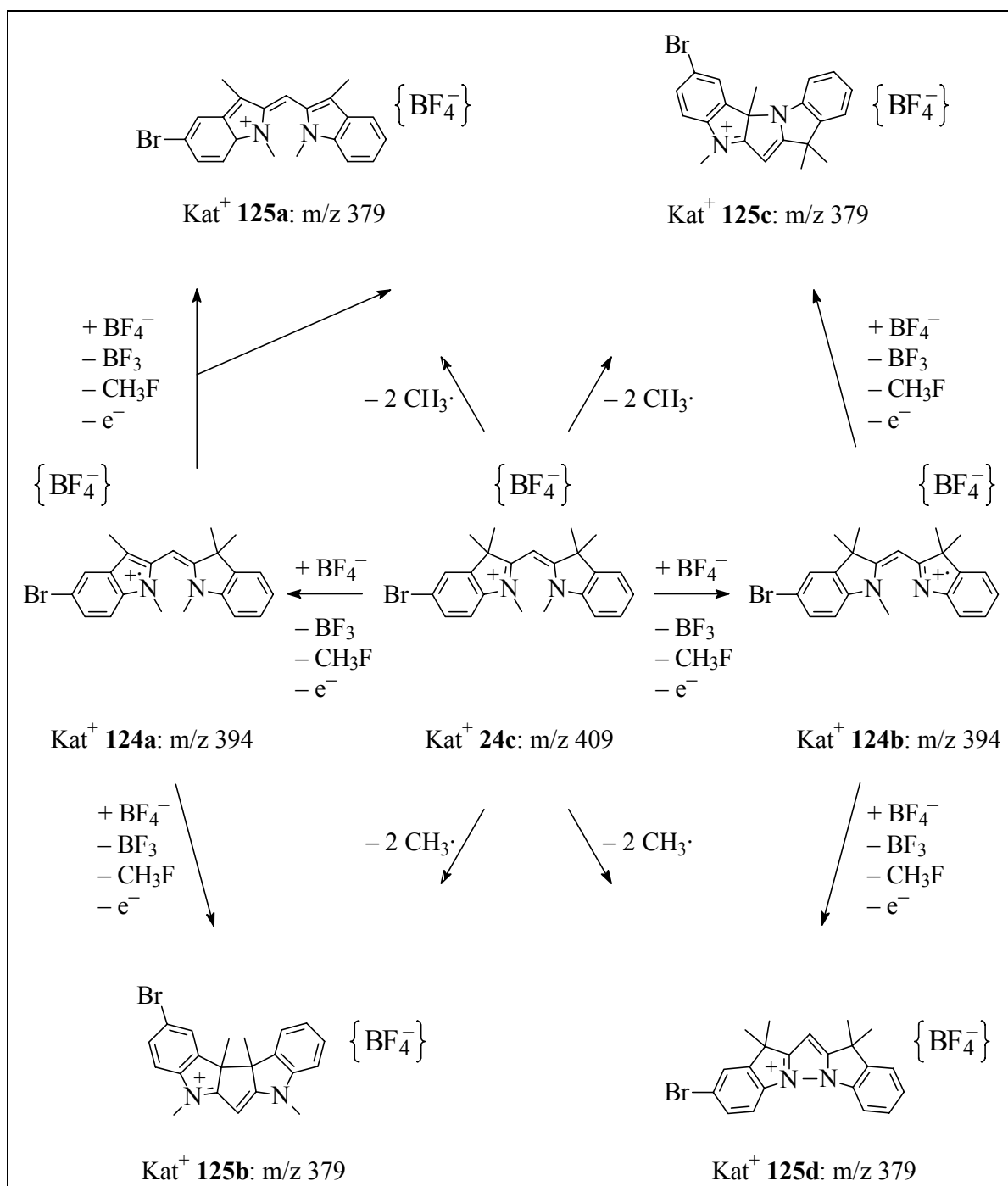


Abb. 10: Ausschnitt des positiven FAB-Spektrums der Verbindung **24c**. Methylgruppenabspaltung aus dem Kat^+ m/z 409.

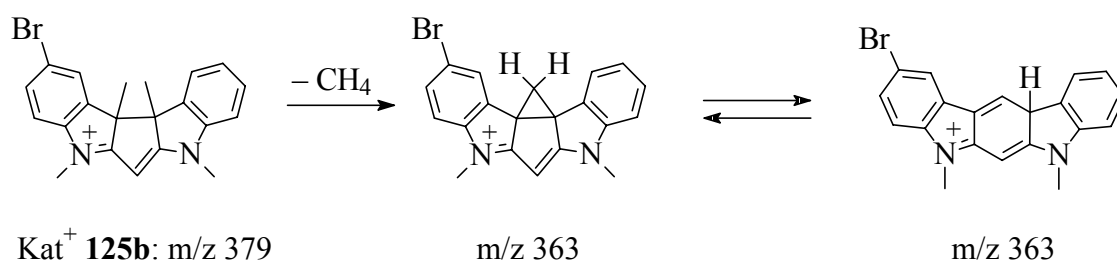
Bei Betrachtung der Struktur des Kat^+ von **24c** stehen für eine FAB-induzierte Abspaltung von Methylgruppen in den Cyaninen mit Indolinendgruppen zwei chemisch unterschiedlich gebundene Methylgruppen zur Auswahl: die *N*-Methylgruppen und die geminalen Methylgruppen. Die denkbaren Methylgruppenabspaltungen und die daraus resultierenden Produkte **125a–d** bzw. **124a–b** lassen sich wie in Schema 21 dargestellt beschreiben.



Schema 21: Methylgruppenabsaltungen aus dem Kat^+ von $\mathbf{24c}$ durch FAB-induzierte Reaktionen in kondensierter Phase und daraus resultierende Reaktionsprodukte. Anionen in geschweiften Klammern deuten die Nähe zu den Kationen in der kondensierten Phase an.

Abspaltungen von mehr als zwei Methylgruppen konnten bei den monokationischen Cyaninen nicht sicher erkannt werden. Welche Methylgruppe im ersten Reaktionsschritt abgespalten wird (Reaktionsprodukt **124a** oder **124b**) konnte nicht ermittelt werden. Bei genauer Betrachtung der FAB-Spektren von Cyaninen mit Indolin- und Benzothiazolendgruppen (Indothiacyanin **25** und 5-Iod-Indothiacyanin **53**) mit einer *N*-Ethylgruppe fällt jedoch auf, daß kein Signal beobachtet wird, das der Abspaltung dieser Gruppe im ersten Schritt zugeordnet werden kann.

Der Verlust von 46 Masseneinheiten aus dem Kation von **24c** (Signal bei m/z 363, Abb. 10) ist möglicherweise einem Verlust von 16 Masseneinheiten aus den Kationen **125** zuzuordnen. Nach Schema 22 kann eine Eliminierung von Methan aus **125b** formuliert werden.



Schema 22: Möglicher Verlust von 16 Masseneinheiten aus dem Kat^+ von **125b**: Eliminierung von Methan.

4.2.2. Di- und trikationische Cyanine

Die neuen oligomeren Cyanine zeigen - analog den monokationischen Cyaninen - ebenfalls die unter 4.2.1. beschriebene Methylgruppenabspaltung. Die Intensitäten dieser Abspaltungen ähneln denen der Monomeren, nehmen aber sowohl mit der Größe der Cyaninkettenlänge als auch mit der Molekülgröße selbst ab.

Beachtung verdient ein besonderes massenspektrometrisches Verhalten der oligomeren Cyanine, das anhand eines dimeren und eines trimeren Indocyanins **107** bzw. **121** beispielhaft erläutert wird. Dazu werden auch gemessene und berechnete Isotopenmuster vorgestellt und gedeutet (Abb. 12 und Schema 23 bzw. Abb. 13 und Schema 24).

4.2.2.1. FAB-(+)-Spektrum des dimeren Indocyanins **107**

Struktur und Spektrum des dimeren Indocyanins **107** werden in Abb. 11 gezeigt. In dem Spektrum erscheinen Signale bei m/z 951 bzw. 953, die dem Addukt aus dem Dikation und einem ClO_4^- -Ion zugeordnet werden. Als Basision zeigt das Spektrum ein Signal bei m/z 852. Dieses Signal entspricht einem Reaktionsprodukt (**126**) des ursprünglichen Dikations der Verbindung **107**. FAB-induziert kommt es dabei zur Wasserstoffabspaltung unter Bildung eines Monoallen-Kations (Schema 23). Abb. 12 zeigt in guter Übereinstimmung die gemessenen und berechneten Isotopenmuster dieses Kations.

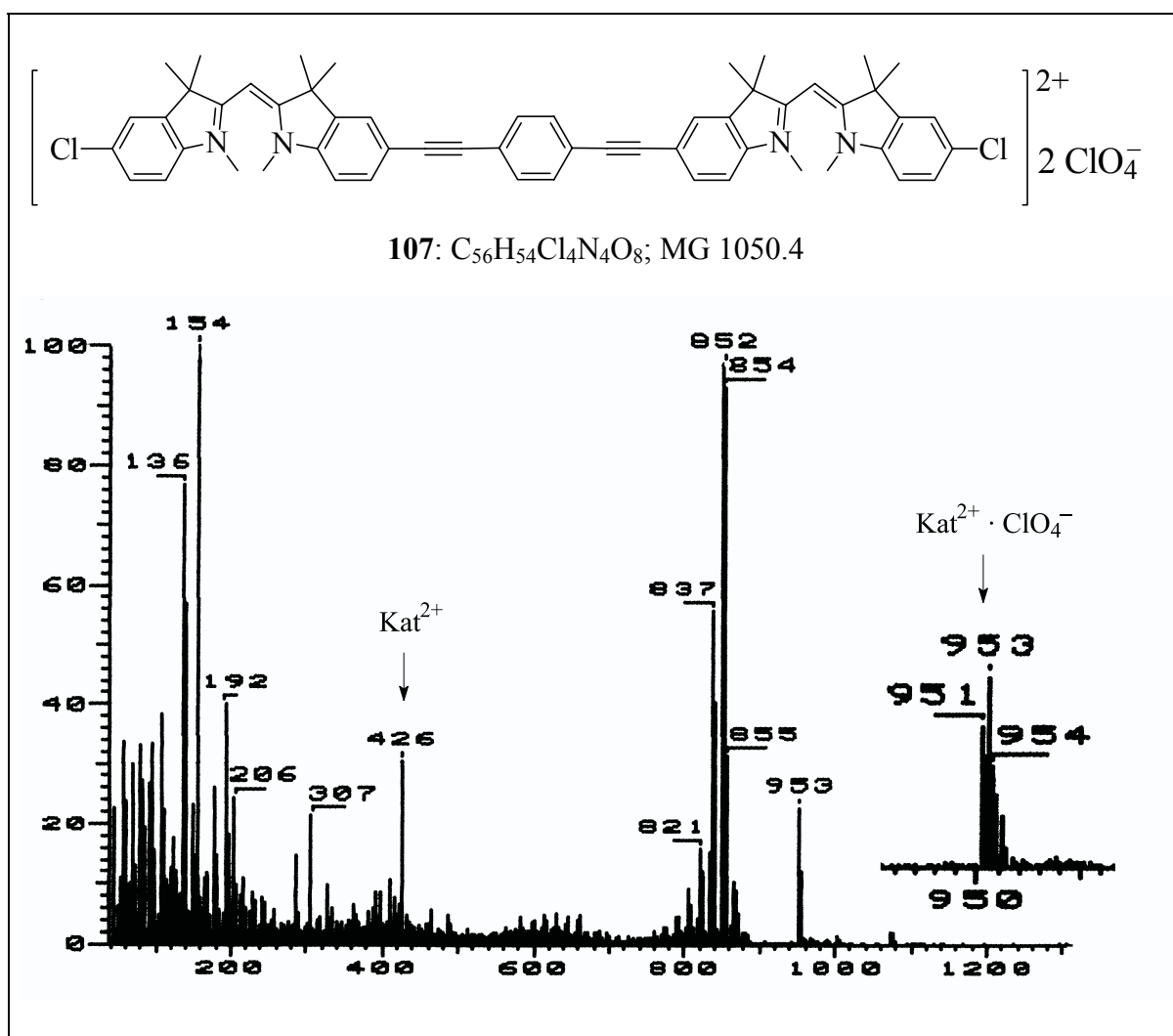


Abb. 11: FAB-(+)-Spektrum des dimeren Indocyanins **107**.

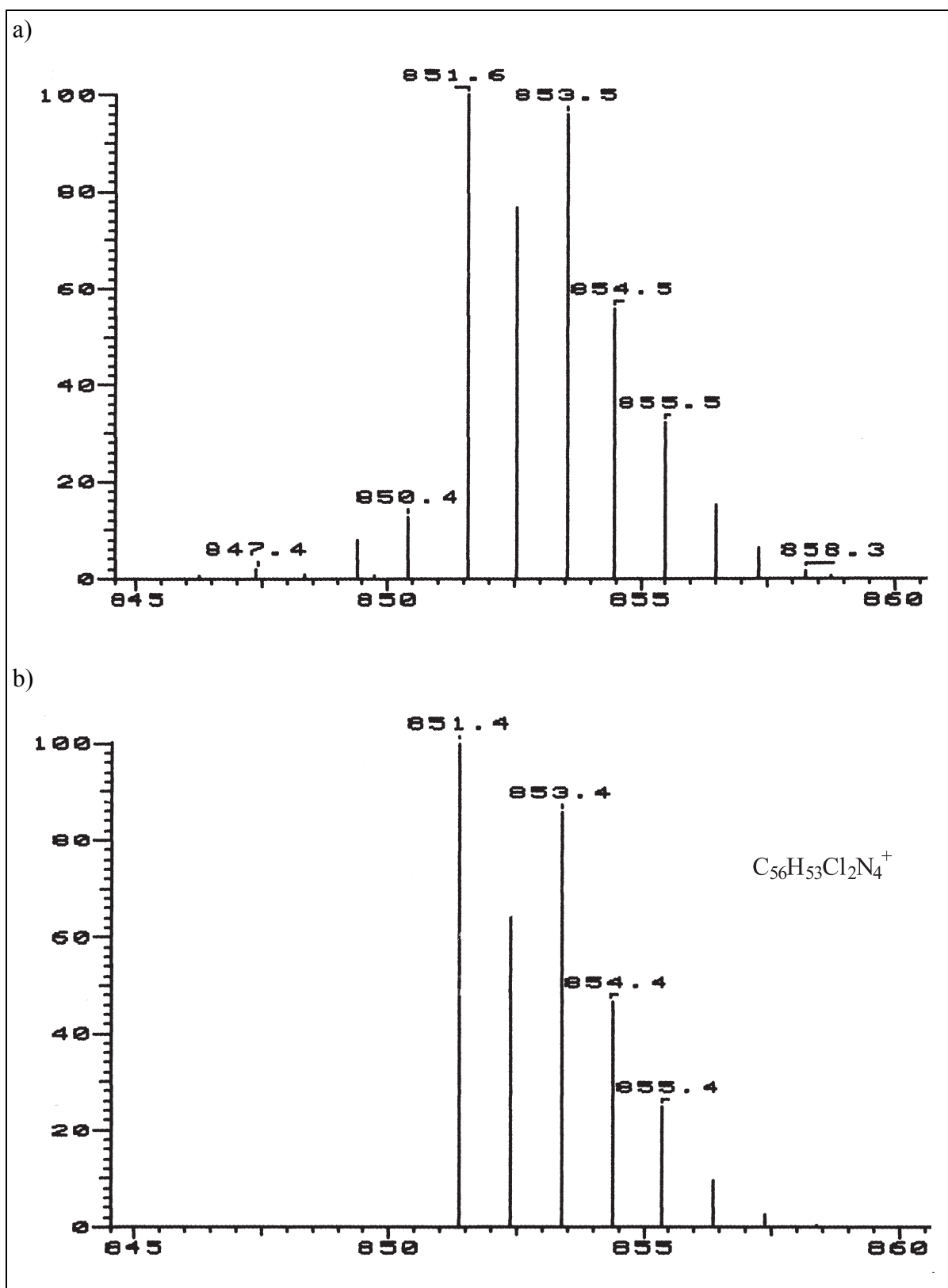
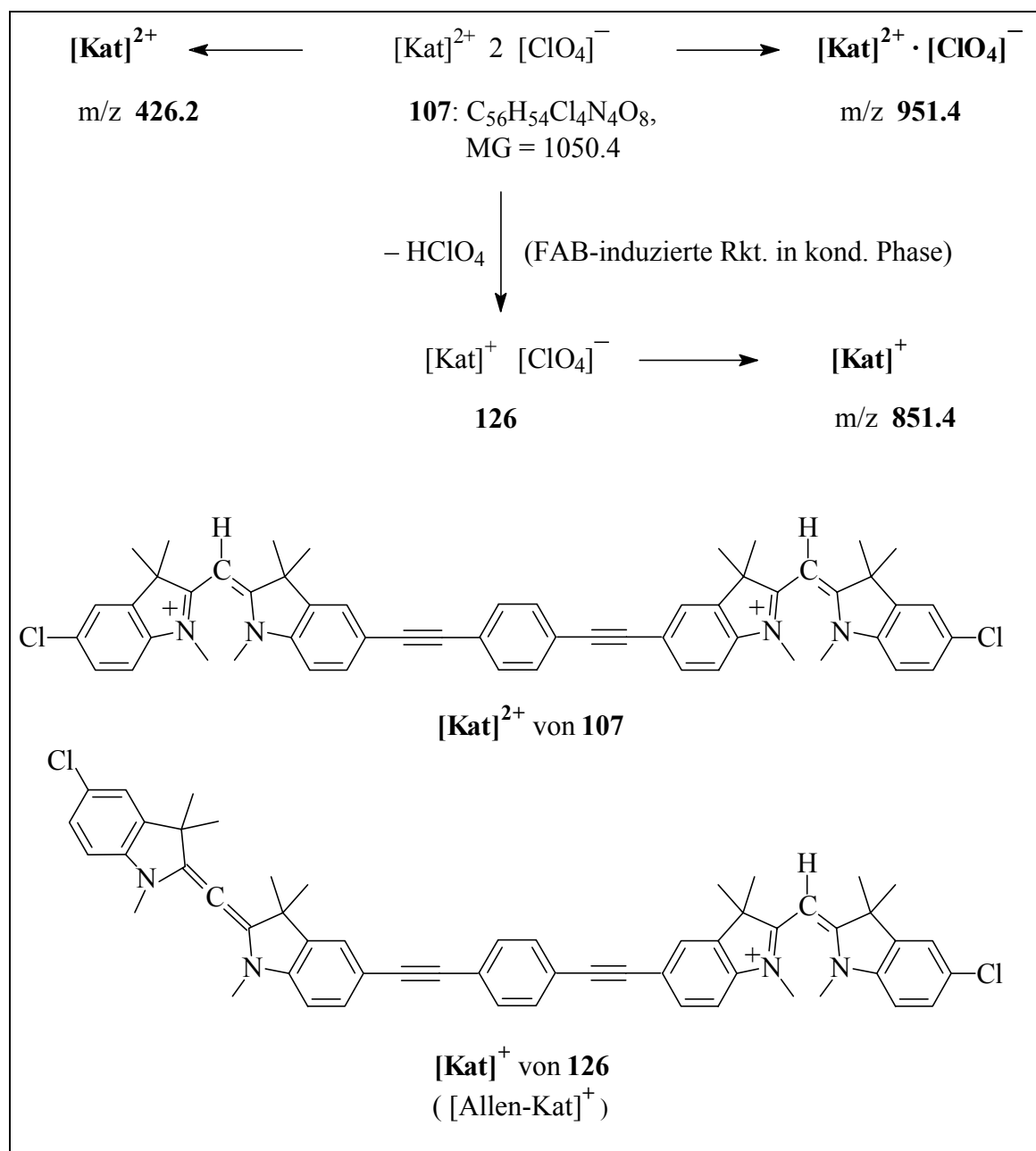


Abb. 12: Ausschnitt aus dem FAB-(+)-Spektrum des Indocyanins **107** im Bereich des Basisions: a) gemessenes und b) für $C_{56}H_{53}Cl_2N_4^+$ berechnetes Isotopenmuster.

Die beobachtete Deprotonierung zum Farbsalz **126** kann - wie in Schema 23 dargestellt - als FAB-induzierte Reaktion in kondensierter Phase beschrieben werden^[133]. Ein direkter Nachweis hierfür fehlt allerdings noch. Wie unter Kapitel 4.2.1. beschrieben und in Abb. 11 zu ersehen, kommt es als Folgereaktion zur Methylgruppenabspaltung (m/z 837) und Eliminierung von Methan (m/z 821).



Schema 23: Genese wichtiger Signale und deren Strukturen im FAB-Spektrum des dimeren Cyanins **107**. Beobachtete Signale sind **fett** hervorgehoben.

Ungewöhnlich für FAB-Spektren mehrfach geladener ionischer Verbindungen ist die signifikante Intensität des Biskations von **107** bei m/z 426.

4.2.2.2. FAB-(+)-Spektrum des trimeren Indocyanins **121**

Das trimere Indocyanin **121**, zeigt ein ähnliches massenspektrometrisches Verhalten wie das Dimer **107**. Beobachtet werden Signale bei m/z = 1204 u, 1104 u und 552 u.

Das Molgewicht des Trimeren **121** beträgt, bezogen auf die Isotope der größten Häufigkeit, 1402.5 u.

Das Trimer **121** kann als dreifach geladenes Kation durch sukzessive Deprotonierung zunächst in das Allen-Dikation **127** und dann in das Diallen-Kation **128** durch FAB-induzierte Reaktionen in kondensierter Phase übergehen (vgl. Schema 24).

Das Signal bei m/z 1204 resultiert aus dem Addukt des Allen-Dikations von **127** und einem ClO_4^- Anion. Das Signal bei m/z 1104 ist dem Diallen-Kation in **128** zuzuordnen.

Zur Überprüfung dieser Annahme werden in Abb. 13 die Isotopenmuster der gemessenen Signale bei m/z 1204 und m/z 1104 mit den für die Elementkombinationen der Summenformeln $\text{C}_{73}\text{H}_{74}\text{Cl}_3\text{N}_6\text{O}_4^+$ ($\text{Kat}^{2+} \cdot \text{ClO}_4^-$) und $\text{C}_{73}\text{H}_{73}\text{Cl}_2\text{N}_6^+$ (Kat^+) berechneten Signalmustern gegenübergestellt. Wegen der geringen Intensitäten dieser Signale im Spektrum von **121** ist die Übereinstimmung allerdings nur mäßig.

Das Trimere zeigt im Spektrum zusätzlich ein Signal bei m/z 552. Dieses ist dem Allen-Dikation von **127** zuzuordnen, wiederum einem zweifach geladenen Kation, das auch bei **107** beobachtet werden konnte (vgl. Kapitel 4.2.2.1.).

Schema 24 zeigt die Kationstrukturen der im FAB-Spektrum von **121** auftretenden Signale sowie die Prozesse der Adduktbildung, Mono-Deprotonierung des Triaktions zum Allen-Dikation **127** und der Di-Deprotonierung zum Diallen-Kation **128**.

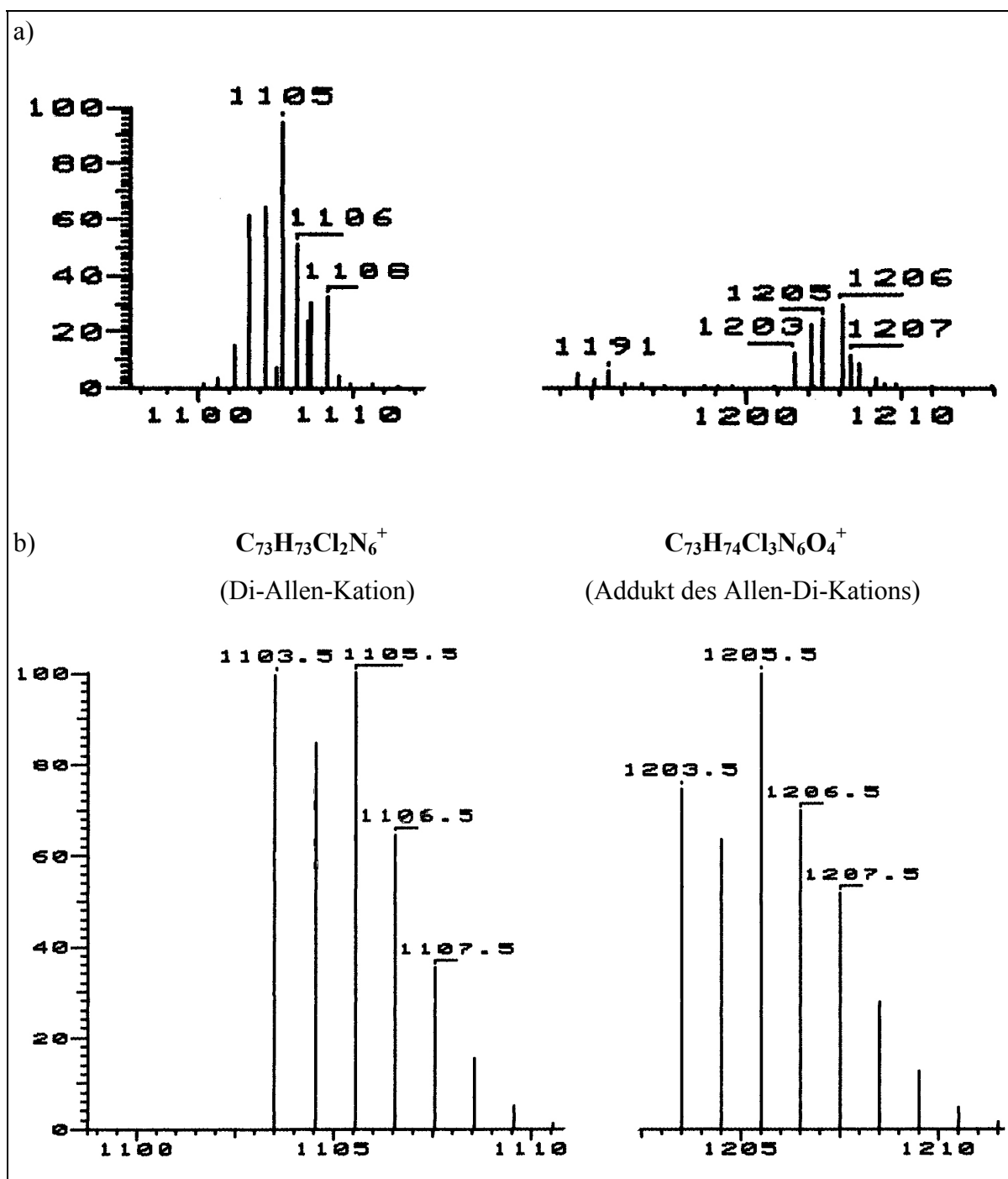
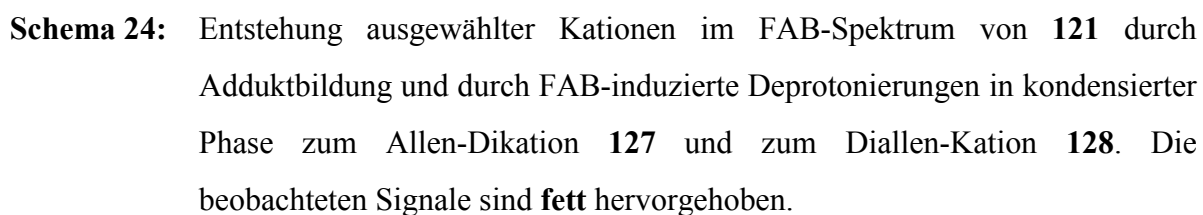


Abb. 13: Ausschnitte aus dem FAB-(+)-Spektrum des trimeren Indocyanins **121**:
a) gemessene und b) berechnete Isotopenmuster für die Kationen der
Summenformeln $C_{73}H_{73}Cl_2N_6^+$ (Diallen-Kation **128**) und $C_{73}H_{74}Cl_3N_6O_4^+$ (Allen-
Dikation-Addukt **129**).



Ein Addukt der Form $[\text{Kat}]^{3+} \cdot 2 \text{ClO}_4^-$, das aus dem Triktion von **121** und zwei ClO_4^- Anionen gebildet werden kann, konnte nicht beobachtet werden.

4.2.2.3. Übersicht der FAB-(+)-Spektren der oligomeren Cyanine: charakteristische Kationen

Nahezu alle hergestellten dimeren und trimeren Cyanine zeigen das unter Kapitel 4.2.2.1. und Kapitel 4.2.2.2. beschriebene massenspektrometrische Verhalten: Adduktbildung in kondensierter Phase, das Auftreten eines Kat^{2+} -Signals auf halber Masse und FAB-induzierte Deprotonierungsreaktionen. Die Massenzahlen der entsprechenden Signale der oligomeren Cyanine **106–110**, **112–116** und **119–123** sind in Tab. 25 zusammengefaßt. Der experimentelle Nachweis, ob es sich bei den beobachteten Fragmentierungsreaktionen um Gasphasenfragmentierungen oder um FAB-induzierte Reaktionen in kondensierter Phase^[133] handelt, steht bisher noch aus. In den Schemata 23 und 24 sind diese Prozesse für die mehrkationischen Cyanine als Matrix-Reaktionen formuliert. Gleiches gilt für die monokationischen Cyanine in Kapitel 4.2.1. (Schema 21).

Tab. 25: Ausgewählte Ionensignale in den FAB-(+)-Spektren der dimeren und trimeren Cyanine **106–110**, **112–116** und **119–123** durch FAB-induzierte Reaktionen. Angegeben sind die gemessenen gerundeten und in Klammern die berechneten Masseneinheiten.

	Molekülmasse	Clusterionen	Kationen durch Deprotonierung	Dikationen
Dimere	$\text{Kat}^{2+} + 2 \text{ClO}_4^-$ [u]	$\text{Kat}^{2+} \cdot \text{ClO}_4^-$ [m/z]	$\text{Kat}^{2+} - \text{H}^+$ [m/z]	Kat^{2+} [m/z]
106	982.4	883 (883.4)	783 (783.4)	392 (392.2)
107	1050.4	951 (951.4)	851 (851.4)	426 (426.2)
108	982.4	883 (883.4)	783 (783.4)	392 (392.2)
109	1126.5	1030 (1029.5) (2 ^{35}Cl , ^{37}Cl)	928 (927.5)	464 (464.3)
110	990.4	891 (891.4)	791 (791.4)	396 (396.2)
112	1034.5	936 (935.5)	836 (835.5)	418 (418.3)
113	1086.5	987 (987.5)	888 (887.5)	444 (444.3)
114	1086.5	987 (987.5)	888 (887.5)	—
115	940.4	841 (841.4)	741 (741.4)	371 (371.2)
116	1008.4	909 (909.4)	809 (809.4)	405 (405.2)
119	992.5	—	794 (793.5)	—
120	1044.5	946 (945.5)	846 (845.5)	423 (423.3)
	Molekülmasse	Deprotonierung und Clusterionen	Kationen durch doppelte Deprotonierung	Dikationen
Trimere	$\text{Kat}^{3+} + 3 \text{ClO}_4^-$ [u]	$(\text{Kat}^{3+} - \text{H}^+) \cdot \text{ClO}_4^-$ [m/z]	$\text{Kat}^{3+} - 2 \text{H}^+$ [m/z]	$\text{Kat}^{3+} - \text{H}^+$ [m/z]
121	1402.5	1204 (1203.5)	1104 (1103.5)	552 (552.3)
122	1428.6	1232 (1231.6) (2 ^{35}Cl , ^{37}Cl)	1130 (1129.6)	566 (565.8) (2 ^{35}Cl , ^{37}Cl)
123	1454.6	1258 (1257.6) (2 ^{35}Cl , ^{37}Cl)	1156 (1155.6)	—

4.3. Röntgenstrukturanalytische Betrachtungen

Cyanine unterschiedlicher Kettenlängen mit Indolin- bzw. Benzothiazolendgruppen wurden bereits kristallographisch untersucht^[57–63, 134]. Die Kristallstrukturen geben Anhaltspunkte zum Verständnis von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der Farbstoffe. Vorrangig interessiert in dieser Arbeit natürlich der Zusammenhang von (nicht)linear optischen Eigenschaften und den Konformationen der Chromophore. Das Ziel war es daher, von einigen neuen Cyaninen geeignete Einkristalle für kristallographische Untersuchungen zu erhalten. Dies gelang nicht von den neuartigen dimeren Farbsalzen.

Geeignete Einkristalle für röntgenstrukturanalytische Untersuchungen konnten von folgenden "Monomeren" erhalten werden: vier Indo- (**48**, **49**, **59b**, **63b**), zwei Indothia- (**54**, **53**), ein Thia- (**55**) und ein Indodicarbocyanin (**97**).

Die Kristalldaten der *meso*-halogenierten Monomethin-Cyanine **48**, **49**, **54** und **55** lassen sich mit denen der Grundkörper vergleichen und so Aussagen über den Einfluß von *meso*-Substituenten auf das konformere Verhalten dieser kurzkettigen Cyanine treffen. Die Kristalldaten des neuen Indothiacyanins **53** liefern gleichzeitig die Daten des Grundkörpers zur Diskussion struktureller Daten der *meso*-iodierten Verbindung **54**. Neben *meso*-Substituenten können auch Endgruppensubstituenten einen Einfluß auf das Konformationsverhalten von Cyaninen ausüben. Die Kristalldaten von Cyaninen, die π -Substituenten tragen und somit mehrchromophore Farbsalze bilden, sind hierbei von Interesse. Zwei solche Cyanine, von denen erstmalig Kristalldaten erhalten werden konnten, sind die neuen trichromophoren Indocyanine **59b** (Styrylsubstituenten) und **63b** (Phenylethiny substituenten). Durch die erhaltenen Kristalldaten des *meso*-phenylethinylierten Indodicarbocyanins **97** kann eine Betrachtung des Einflusses eines direkt an den Chromophor gebundenen π -Substituenten auf das konformere Verhalten des Chromophors erfolgen.

Kristallstrukturdaten wie Packungsdichten, Raumgruppen usw. werden hier nicht diskutiert. Diese Daten sind dem Anhang (vgl. Kapitel 7.) zu entnehmen. Interionische Wechselwirkungen zwischen Cyaninkationen und Anionen sowie gleichionische werden für die Farbsalze **53**, **54** und **55** kurz erläutert. Diese Daten sind für die Cyanine **49**^[135], **59b**^[136] und **97**^[137] bereits veröffentlicht worden und dort nachzulesen.

Wie zuvor schon erwähnt, liefern zum Verstehen des linear und nichtlinear optischen Verhaltens der Farbsalze die Geometrien und Konformationen der einzelnen Cyaninkationen

grundlegende Informationen. Die Bindungslängen, Bindungswinkel und besonders die Dieder- oder Interplanarwinkel in den Chromophoren sind von hohem Informationsgehalt für das optische Verhalten, weil sie beispielsweise Aussagen über mögliche Störungen der chromophoren Konjugation liefern. Die röntgenstrukturanalytisch bestimmten Molekülgeometrien werden mit semiempirisch berechneten verglichen. Ein solcher Vergleich ist im Hinblick auf die Güte berechneter Geometrien von geplanten zu synthetisierenden Farbsalzen und damit für die Vorhersage ihrer linear und nichtlinear optischen Eigenschaften notwendig. Nur Eingabestrukturen mit den richtigen Konformationen der Cyaninkationen sollten zur Vorhersage dieser Eigenschaften durch Rechnungen eingesetzt werden.

4.3.1. Indocyanine

Prinzipiell können die Kationen von Monomethin-Cyaninen in drei Grenzkonformationen auftreten: einer planaren *di-trans*-, einer planaren *mono-cis*- und einer getwisteten *di-cis*-Konformation (Abb. 14). Nach TYUTYULKOW et al.^[13] führen sowohl große Endgruppen E , E' und/oder voluminöse Kettensubstituenten X zu einer starken sterischen Wechselwirkung in den planaren Konformationen - angedeutet durch die Pfeile in Abb. 14 - wodurch dann die getwistete, weniger stark sterisch beanspruchte *di-cis*-Konformation bevorzugt wird.

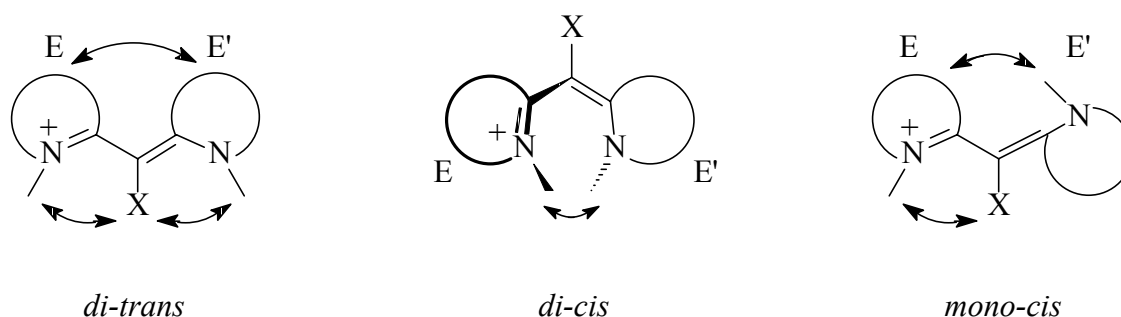


Abb. 14: Mögliche Konformationen von Monomethin-Cyaninen: planare *di-trans*- und *mono-cis*- sowie getwistete *di-cis*-Konformation.

Diese Konversion in die *di-cis*-Konformation wird durch Kristallstrukturanalysen (ALLMANN und DEBAERDEMAEKER^[57]), durch Modellbetrachtungen von GRAHN^[98], durch eigene NMR-spektroskopische Untersuchungen von Indocyaninen in Lösung (Kapitel 4.4., s.a. GRAHN et al.^[138]) und durch eigene AM1-Berechnungen von Indocyaningeometrien (s.a. GRAHN et al.^[138]) untermauert.

Bereits 1976 veröffentlichten ALLMANN und DEBAERDEMAEKER^[57] die röntgenstrukturanalytischen Daten des einfachen Indocyanins **24a** (Abb. 15). Aufgrund der sterisch anspruchsvollen Trimethylindolinendgruppen (*E*, *E'*) liegt **24a** im Kristall in der *di-cis*-Konformation vor. Die annähernd planaren Indolinendgruppen *E* und *E'* (N10; C11–C18 und N20; C21–C28) sind derart aus der Ebene herausgedreht, daß sie einen Interplanarwinkel von 43 ° bilden.

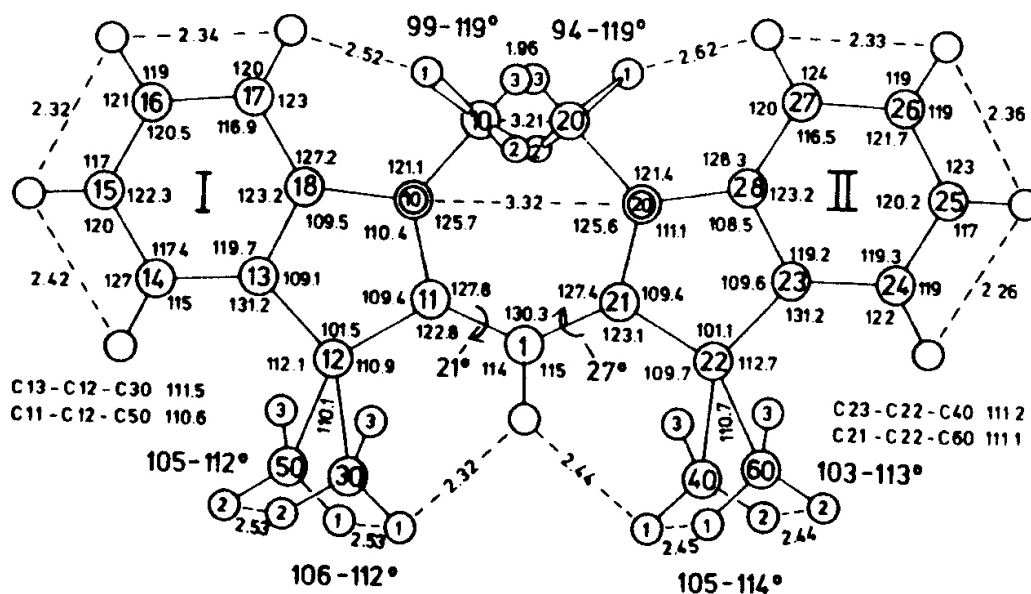
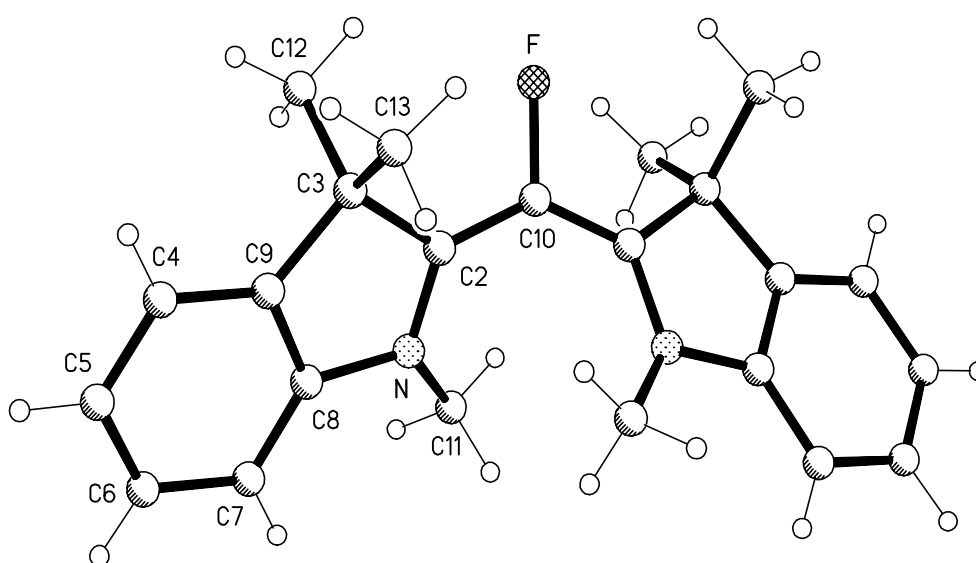


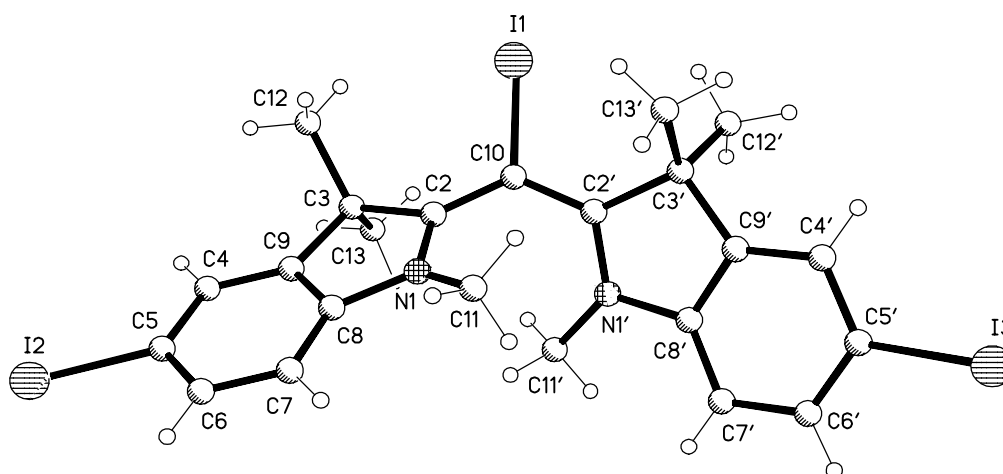
Abb. 15: Kristallstruktur vom Kation des Indocyanins **24a** nach ALLMANN und DEBAERDEMAEKER^[57].

Zur Untersuchung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen - den Einfluß von Substituenten auf die Geometrie und damit auf die linear und nichtlinear optischen Eigenschaften von Cyaninen - wurden in dieser Arbeit Einkristalle einiger Cyanine gewonnen und kristallographisch untersucht. Aus der Reihe der Monomethin-Cyanine mit Indolinendgruppen wurden vier Kristallstrukturen erhalten. Die Kristallstruktur des Kations von **24a**

wird tabellarisch (Tab. 26) zunächst mit den erhaltenen Kationenstrukturen der *meso*-Halogenderivate **48** und **49** sowie der endgruppensubstituierten **59b** und **63b** und anschließend mit theoretischen Berechnungen (AM1 und PM3 Parameter) verglichen. Die Betrachtungen werden dabei auf den Chromophor selbst beschränkt. In Abb. 16 sind die Kationen der Indocyanine **48** und **49**, in Abb. 17 die der Indocyanine **59b** und **63b** dargestellt. Geeignete Einkristalle der Indocyanine **48**, **49** und **63b** wurden mit Perchlorat als Gegenion gewonnen. Kristalle von **59b** lagen als Pikrat vor.



Kation von **48**



Kation von **49**

Abb. 16: Kristallstrukturen der Kationen der Indocyanine **48** und **49**.

Über Wechselwirkungen der Sauerstoffatome der Perchlorationen mit den Iodatomen in **49** und der Iod-Iod-Wechselwirkungen infolge kleinerer I-O und I-I Abstände als die Summe der van-der-Waalsradien wurde bereits berichtet^[135]. Ebenso sind die Wechselwirkungen des Pikratanions mit dem Cyaninkation im Kristall von **59b** und die Anordnung Kation/Anion bereits mitgeteilt worden^[136].

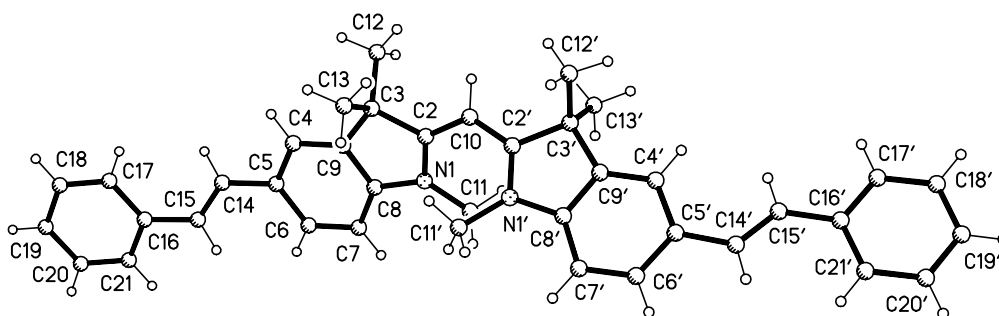
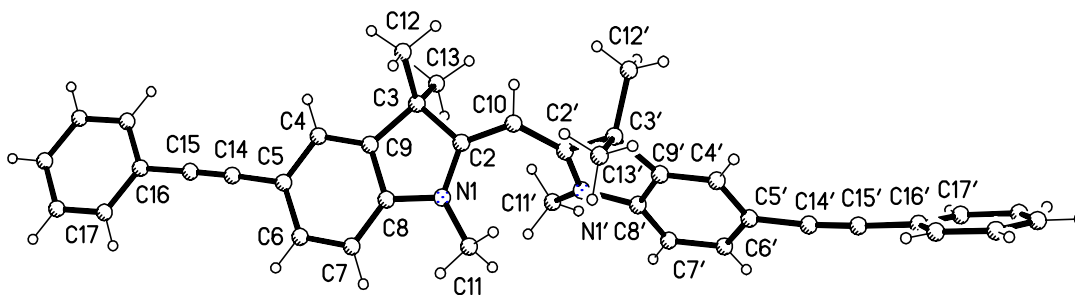
Kation von **59b**Kation von **63b**

Abb. 17: Kristallstrukturen der Kationen der Indocyanine **59b** und **63b**.

Ähnliche Wechselwirkungen zwischen den Kationen und den Perchloratgegenionen - wie für **49** beschrieben^[135] - lassen sich bei den Cyaninen **48** und **63b** nicht beobachten. Im Strukturbild von **48** hat eine Endgruppe keine Numerierung erhalten, da sie durch Symmetrietransformation aus der numerierten Endgruppe errechnet wurde. Zur weiteren Diskussion ist es aber zweckmäßig, die so "gespiegelten" Atome in ihrer Numerierung gedanklich mit einem Strich - z.B. analog zur durchgeführten Numerierung von **49** - zu

versehen. Die Packungsbilder beider Verbindungen sind im Anhang Kapitel 7.1.1. bzw. 7.1.7. dargestellt.

Die Anordnung der Stilbenchromophore in dem trichromophoren Cyaninkation von **59b** sind *trans*-ständig konfiguriert. Die C=C—C Bindungswinkel der olefinischen Bindungen liegen zwischen 126.1 ° (C15'=C14'—C5') und 128.7 ° (C14'=C15'—C16'). Sie sind damit ähnlich den Bindungswinkeln in unsubstituierten *trans*-Stilbenen^[139]. Die räumliche Anordnung der Styrylsubstituenten bezüglich der Indolinendgruppen gewährleistet, daß deren Phenylgruppen dazu Interplanarwinkel von 8.3 ° und 10.3 ° annehmen. Die Bindungslängen der Einfach- und Doppelbindungen der Stilbenbrücken sind in den Größenordnungen des *trans*-Stilbens^[139] und wurden bereits diskutiert^[136].

Die Phenylgruppen in **63b** sind mit den Indolinendgruppen nahezu linear (Bindungswinkel C5—C14≡C15: 177.8 °, C14≡C15—C16: 178.4 °, C5'—C14'≡C15': 173.7 °, C14'≡C15'—C16': 176.4 °) über die Dreifachbindungen verknüpft. Die Bindungslängen der Ethinylbindungseinheiten liegen mit 1.430–1.439 Å für die Einfach- und mit 1.189–1.196 Å für die Dreifachbindungen in erwarteten Größenordnungen. Die Phenylethinylgruppe der minder idealen linearen Bindungen (C5'—C14'≡C15'—C16') ist aufgrund von Packungseffekten im Vergleich zur anderen Phenylethinylgruppe stärker aus einer koplanaren Anordnung zur Indolinendgruppe herausgedreht.

Alle gerade vorgestellten Indocyaninkationen nehmen wie das Kation der Stammverbindung **24a** die getwistete *di-cis*-Konformation ein. Um Struktur-Eigenschaftsbeziehungen für die linear und nichtlinear optischen Eigenschaften von Cyaninen zu verstehen, die primär durch den Cyaninchromophor geprägt werden, werden hier nur Bindungslängen, -winkel und Dieder- bzw. Interplanarwinkel dieser Chromophore von **24a**, **48**, **49**, **59b** und **63b** sowie deren berechnete Daten miteinander verglichen. Der Chromophor erstreckt sich über die Atome N—C2—C10—C2'—N' (vgl. Abb. 16 und 17).

Die aus den Röntgenstrukturdaten erhaltenen Interplanarwinkel Θ der Endgruppen *E* und *E'* - d.h. ihre gegenseitige Verdrillung zueinander - werden aus den berechneten Ebenen N; C2—C9 und N'; C2'—C9' der annähernd planaren Endgruppen (mittlere Abweichung von 0.01–0.03 Å) bestimmt. Um diese Interplanarwinkel zum Vergleich auf berechnete Strukturen beziehen zu können, wird zur Vereinfachung ein nicht genau als Diederwinkel zu bezeichnender Winkel Θ' aus den Atomen N—C2; C2'—N' definiert, der sowohl aus den in

HYPERCHEM^[42] eingelesenen Kationen der Röntgenstrukturanalysen als auch aus den berechneten Kationenstrukturen in HYPERCHEM^[42] und CERIU^{2[43]} leicht ermittelt werden kann. Der Fehler dieser "Interplanarwinkel"-Bestimmung liegt lediglich in der nicht genau planaren Anordnung des Stickstoffs im Heterozyklus. Kristallographisch ermittelte und berechnete Bindungslängen und -winkel der Chromophore, Interplanarwinkel Θ und aus den Röntgenstrukturen ermittelte und mit MOPAC 6^[40a] berechnete Winkel Θ' der Cyaninkationen sind in Tabelle 26 zusammengestellt. Sie liegen in den Größenordnungen der Interplanarwinkel. Lediglich Verbindung **63b** zeigt erhebliche Abweichungen zwischen den gemessenen Winkeln Θ und den berechneten Θ' . Unerwartet ist dabei im Kation von **63b** insbesondere die Größe des experimentell ermittelten Interplanarwinkels Θ mit 59.3 °. Er übersteigt trotz eines fehlenden *meso*-Substituenten den Θ -Wert des *meso*-Iod Cyaninkation von **49** noch um gut 9 °. Dieser große Interplanarwinkel scheint packungsbedingt zu sein.

Aus den Kristalldaten der drei Indocyanine **24a**, **48** und **49** läßt sich der *meso*-Substituenteneinfluß auf die verdrehte *di-cis*-Konformation des Indocyanin-Chromophors infolge sterischer Hinderung direkt ansehen (vgl. Tabelle 26). Die Bindungslängen der heterozyklischen N–C-Bindungen des Chromophors nehmen, unter Berücksichtigung der gemittelten Werte für beide Ringe, in der Reihenfolge H-, F- und I-Substituent zu. Der Fluorsubstituent in **48** zeigt dabei gegenüber dem Wasserstoff in **24a** kaum einen Einfluß. Die Bindungslängen der Methinbrückenbindungen sind nicht sehr unterschiedlich, sind aber in **49** (*meso*-Iod) am größten, in **24a** am zweitgrößten und in **48** am kleinsten. Ausgeprägter ist der Substituenteneinfluß auf die Bindungswinkel der Chromophore infolge der sterischen Hinderung von *meso*-Substituent und geminalen Methylgruppen. Die Bindungswinkel N—C2—C10 bzw. N'—C2'—C10 nehmen in der Reihenfolge **24a**, **48** und **49** ab. Der gleiche erwartete Trend für die Bindungswinkel C2—C10—C2' wird nur durch den größeren Winkel im *meso*-Fluor-Cyanin **48** (132.2 °) im Vergleich zur Stammverbindung **24a** (130.3 °) unterbrochen.

Die Zunahme der Interplanarwinkel mit Zunahme der *meso*-Substituentengröße von 43 ° in **24a**, 45.8 ° in **48** und 50.2 ° in **49** ist die direkte Folge der oben beschriebenen Abnahme der Bindungswinkel. Durch Verkleinerung dieser Bindungswinkel kommen sich die *N*-Methylgruppen näher und der Chromophor weicht diesem Zwang durch zunehmende Verdrehung aus der Ebene aus.

Tab. 26: Indocyanine **24a**^[57], **48**, **49**, **59b** und **63b**. Röntgenographische Daten: mittlere Bindungslängen und Bindungswinkel sowie aus eingelesenen Strukturen ermittelte "Diederwinkel" Θ' zwischen den angegebenen Atomen; mit MOPAC 6^[40a] - AM1 und PM3 Parameter - berechnete Strukturdaten (N–C2–C10–C2'–N'). Interplanarwinkel Θ wurden experimentell ermittelt.

	Bindg. \ Cyanin	24a ^[57]	48	49	59b	63b
Bindungslängen [Å]						
experimentell		1.351	1.342	1.360	1.344	1.334
AM1	N–C2	1.366	1.365	1.369	1.366	1.366
PM3		1.372	1.343	1.392	1.372	1.357
experimentell		1.385	1.381	1.392	1.392	1.390
AM1	C2–C10	1.392	1.415	1.409	1.393	1.392
PM3		1.389	1.453	1.383	1.389	1.408
experimentell		1.395	1.381	1.398	1.385	1.389
AM1	C10–C2'	1.392	1.415	1.409	1.393	1.392
PM3		1.389	1.374	1.415	1.389	1.372
experimentell		1.330	1.342	1.351	1.347	1.348
AM1	C2'–N'	1.366	1.365	1.370	1.366	1.366
PM3		1.372	1.418	1.365	1.372	1.396
Bindungswinkel [°]						
experimentell		127.8	124.5	121.9	125.6	126.2
AM1	N–C2–C10	128.9	126.0	123.9	128.9	128.9
PM3		129.6	125.8	123.4	129.6	129.4
experimentell		130.3	132.2	124.5	128.6	131.0
AM1	C2–C10–C2	130.7	125.5	122.5	130.5	130.5
PM3		133.6	128.3	126.7	133.4	132.4
experimentell		127.4	124.5	121.5	126.0	126.2
AM1	C10–C2'–N'	128.9	126.0	123.9	128.9	128.9
PM3		129.6	125.9	122.4	129.6	128.5
"Diederwinkel" Θ' [°]						
experimentell		—	43.3	53.4	47.7	53.1
AM1	N–C2; C2'–N'	44.4	46.3	55.5	44.6	44.6
PM3		49.2	47.2	65.5	49.5	46.0
Interplanarwinkel Θ [°]						
experimentell	N; C2–C9 (und ')	43	45.8	50.2	47.1	59.3

Die Übersicht der Chromophordaten von gemessenen und berechneten Strukturen in Tab. 26 zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen den Meßwerten und den theoretischen AM1-Werten. Diese Rechendaten liegen generell in der Größenordnung gemessener Daten. Die mit PM3 Parametern berechneten Werte sind weniger verlässlich. Aus Tab. 26 ist zu ersehen, daß mit diesen Parametern zum Teil erhebliche Abweichungen identischer Bindungslängen in den an sich symmetrischen Cyaninkationen auftreten und eine Tendenz zur Ausbildung reiner Einfach- und Doppelbindungen vorherrscht. Die Erkennung eines vorliegenden delokalisierten π -Elektronensystems scheint für diese verdrehten Indocyanine bei MOPAC-Berechnungen mit PM3 Parametern weniger als mit AM1 Parametern ausgeprägt zu sein. Für spätere Berechnungen linear und nichtlinear optischer Eigenschaften von reinen Indocyaninen ist daher die AM1 Parameterisierung gewählt worden.

4.3.2. Zwei Indothiacyanine (53, 54) und ein Thiacyanin (55)

Literaturbekannt sind röntgenographisch ermittelte Strukturen von *N*-Methyl- und *N*-Ethylthiacyaninen mit unterschiedlichen Gegenionen^[58, 59, 134]. Beispielhaft und zum konformativen Verständnis werden hier kurz das Kation eines 3,3'-Dimethylthiacyanins mit einem 7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan Anion (**129**)^[58] und das Kation eines 3,3'-Diethylthiacyanins mit einem Bis(7,7,8,8-tetracyanochinodimethan) Anion (**130**)^[59] anhand der Abb. 18 und Abb. 19 vorgestellt. Aus den Kationgeometrien beider Thiacyanine wird sofort deutlich, daß im Gegensatz zu den Indocyaninen infolge der sterisch weniger anspruchsvollen Benzothiazolendgruppen (*E* und *E'* in Abb. 14) die planare *di-trans*-gegenüber der getwisteten *di-cis*-Konformation bevorzugt eingenommen wird.

Eine Kristallstruktur von Indothiacyaninen war meines Wissens bislang nicht bekannt.

Interessant im Hinblick auf Konformationen der im vorherigen Kapitel beschriebenen Indocyanine und der aus der Literatur zu entnehmenden Thiacyanine (Abb. 18^[58], 19^[59]) sind die Konformationen der Chromophore der synthetisierten Indothiacyanine **53** und **54** und des *meso*-iodierten Thiacyanins **55**.



Abb. 18: Kristallstruktur des Kations des Thiacyanins **129**^[58]

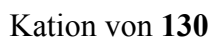


Abb. 19: Kristallstruktur des Kations des Thiacyanins **130**^[59]

Die Röntgenstrukturanalysen dieser drei Farbsalze (mit Perchlorat als Gegenion) gewähren einen tieferen Einblick in die Auswirkungen des Endgruppen- und Kettensubstituenteneinflusses (E , E' und X in Abb. 14) auf das konformative Verhalten von Monomethincyaninen. In Abb. 20 sind die Kristallstrukturen der Kationen des nur endgruppen-iodierten

Indothiacyanins **53** und des endgruppen- und *meso*-iodierten Indothiacyanins **54** dargestellt. Bereits der "Austausch" einer Indolinendgruppe führt zur Inversion der *di-cis*-Konformation reiner Indocyanine in die *di-trans*-Konformation des Kations von **53**. Das Einführen eines sehr sperrigen Iodsubstituenten (X in Abb. 14) in die *meso*-Position von **53** bewirkt dagegen einen erneuten Konformationswechsel von *di-trans* nach *di-cis*.

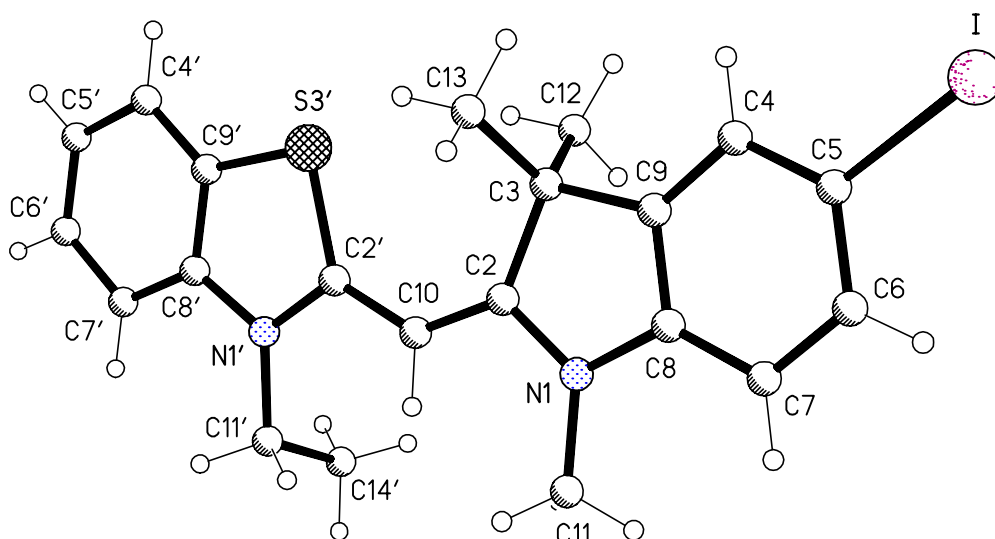
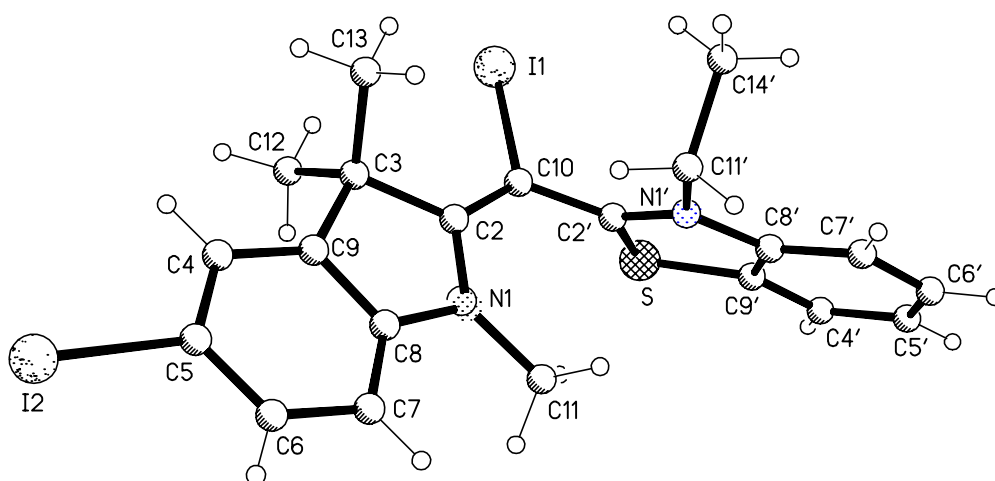
Kation von **53**Kation von **54**

Abb. 20: Kristallstrukturen der Kationen der Indothiacyanine **53**, **54**.

Diese Umwandlung der nahezu planaren *di-trans*-Konformation des Kations von **53** in die *di-cis*-Konformation im Kation von **54** führt gleichzeitig zu einer starken Verdrillung des Chromophors und zu einem Interplanarwinkel Θ zwischen beiden Endgruppen von 61.4° . Der Interplanarwinkel Θ in **54** ist immerhin um mehr als 11° größer als in der vergleichbaren Indocyaninverbindung **49** (vgl. Abb. 16) und vermutlich Folge des größeren Raumbedarfs der *N*-Ethylgruppe. Die starke Verdrillung im Kation von **54** verglichen zum Kation von **53** kann anhand von Abb. 21 deutlich gezeigt werden. Abb. 21 zeigt die Kationen beider Cyanine aus Sicht entlang der Molekülachsen.

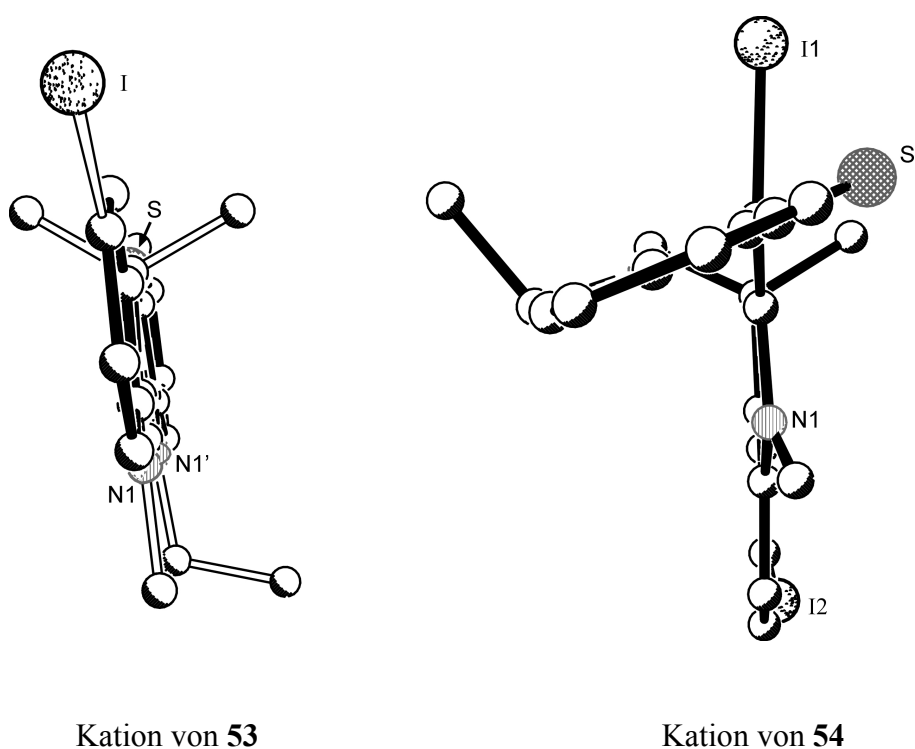


Abb. 21: Kristallstrukturen von Kationen der Indothiacyanine **53** und **54** aus Sicht entlang der Molekülachsen. Das Kation von **53** ist in Aufsicht auf den iodierten Phenylring der Indolinendgruppe abgebildet, das Kation von **54** in Aufsicht auf den Phenylring der Benzothiazolgruppe.

Ein weiteres Beispiel für den Fall, daß ein sperriger Kettensubstituent einen Konformationswechsel bewirken kann, entnimmt man der Kristallstruktur des Kations vom Farbsalz **55** (Abb. 22).

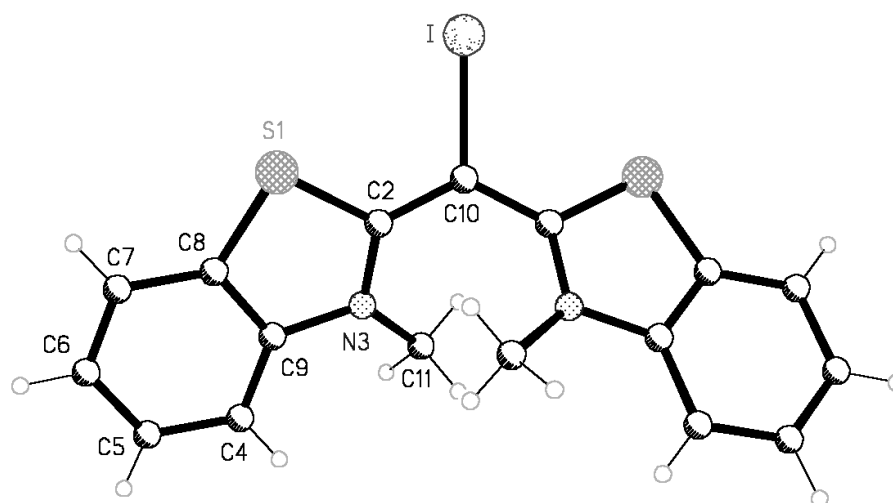
Kation von **55**

Abb. 22: Kristallstruktur vom Kation des *meso*-iodierten Thiocyanins **55**. Im Strukturbild von **55** wird, wie schon bei **48**, eine Endgruppe nicht numeriert, da sie durch Symmetrietransformation aus der anderen Endgruppe erhalten wurde.

Führt man in die *meso*-Position des symmetrischen Thiocyaninkations von **26** bzw. **129** (Abb. 18) das voluminöse Iod ein, so wandelt sich die nahezu planare *di-trans*-Konformation in eine verdrehte *di-cis*-Konformation um. Durch diesen Konformationswechsel wird ein Bindungswinkelvergleich von C–H-Verbindung und *meso*-Iod-Verbindung wenig sinnvoll. Aussagekräftiger ist hingegen eine beobachtete Änderung der Interplanarwinkel Θ bzw. "Diederwinkel" Θ' . Da die Benzothiazolendgruppen in **55** einen geringeren Raumbedarf als die Indolinendgruppen in **49** (Abb. 16) oder **54** (Abb. 20) besitzen, sinkt der Interplanarwinkel Θ zwischen beiden Endgruppen in **55** gegenüber 50.2° in **49** bzw. 68.6° in **54** auf 46.1° . Dies wird auch durch die "Diederwinkel" Θ' wiedergegeben. Eine Zusammenstellung zwischen röntgenographisch ermittelten und berechneten (AM1 und PM3 Parameter) Strukturdaten der Kationen von den zwei Indothiacyaninen **53** und **54**, der Literaturdaten der Thiocyanine **129**^[58] und **130**^[59] sowie die daraus erhaltenen Winkel Θ' und die Daten des Kations von **55** zeigt Tab. 27. Wie für die Indocyanine (vgl. Kapitel 4.3.1.) ist auch hier das Verständnis der Struktureigenschaftsbeziehungen das primäre Anliegen.

Tab. 27: Indothiacyanine **53**, **54**, und Thiacyanine **55**, **129**^[58], **130**^[59]: Röntgenographisch bestimmte Strukturdaten, wie mittlere Bindungslängen, Bindungswinkel und aus den eingelesenen Strukturen ermittelte "Diederwinkel" Θ' zwischen den angegebenen Atomen; mit VAMPC^[41], - AM1 und PM3 Parameter - berechnete Strukturdaten (N–C2–C10–C2'–N') der Monomethin-Cyanine **53**, **54**, **129**^[58], **130**^[59] und **55**. Interplanarwinkel Θ wurden experimentell ermittelt.

Bindg. \ Cyanin		53	54	130 ^[59]	129 ^[58]	55
Bindungslängen [Å]						
experimentell		1.361	1.388	1.327	1.324	1.348
AM1	N–C2	1.381	1.389	1.378	1.378	1.374
PM3		1.380	1.424	1.392	1.390	1.382
experimentell		1.368	1.365	1.431	1.453	1.403
AM1	C2–C10	1.386	1.376	1.399	1.395	1.398
PM3		1.397	1.360	1.396	1.398	1.392
experimentell		1.394	1.456	1.336	1.339	1.403
AM1	C10–C2'	1.413	1.433	1.399	1.395	1.397
PM3		1.399	1.444	1.397	1.396	1.385
experimentell		1.364	1.308	1.373	1.444	1.348
AM1	C2'–N'	1.378	1.367	1.378	1.378	1.376
PM3		1.397	1.368	1.391	1.399	1.392
Bindungswinkel [°]						
experimentell		120.0	124.5	124.7	125.7	125.5
AM1	N–C2–C10	122.3	125.4	126.5	126.3	128.6
PM3		119.9	124.1	122.2	122.4	130.4
experimentell		133.6	125.9	126.1	124.0	124.9
AM1	C2–C10–C2	128.1	125.4	120.2	120.0	129.7
PM3		132.2	128.2	123.9	123.3	137.7
experimentell		121.7	125.4	124.5	122.3	125.5
AM1	C10–C2'–N'	122.7	126.6	126.6	126.2	128.8
PM3		119.8	123.4	122.3	122.8	139.2
"Diederwinkel" Θ' [°]						
experimentell		1.9	61.4	6.7	13.6	48.2
AM1	N–C2; C2'–N'	39.4	54.1	8.6	1.8	46.1
PM3		0.8	78.7	3.1	2.3	38.3
Interplanarwinkel Θ [°]						
experimentell	N; C2–C9 (und ')	2.6	68.6	—	—	46.1

Die Frage, welche Strukturparameter die linear und nichtlinear optischen Eigenschaften von Cyaninen beeinflussen könnten, ist auch hier von gleichem Interesse wie eine brauchbare Vorhersage dieser Eigenschaften. Um Letztere erreichen zu können, ist es notwendig, die Geometrie einer geplanten Verbindung möglichst genau berechnen (vorhersagen) zu können, um mit dieser dann linear und nichtlinear optische Eigenschaften der geplanten Verbindung abzuschätzen.

Welche Rechenparameter - AM1 oder PM3 - für die Berechnungen von Kationgeometrien dieser Cyaninklassen den anderen vorzuziehen sind, läßt sich beim Vergleich von Meß- und Rechendaten nur schwer erkennen. Für die Berechnungen der Bindungslängen und Bindungswinkel der Chromophore in den nahezu planaren *di-trans*-Konformationen der Kationen von **53**, **129** und **130** ist die Verwendung von PM3 Parametern von Vorteile. Dies gilt auch für die Güte der "Diederwinkel" Θ . Für die in *di-cis*-Konformationen vorliegenden Farbsalzkationen von **54** und **55** liefern die AM1 Parameter im Mittel bessere Ergebnisse (Tab. 27).

Im Folgenden sollen bei den Indothiacyaninen **53**, **54** und dem Thiacyanin **55** die Wechselwirkungen zwischen Kation und Perchlorat sowie Kation und Kation diskutiert werden. Ähnliche Interaktionen wurden beim Indocyanin **49** beobachtet und bereits publiziert^[135]. Bei allen vier Cyaninen treten im Kristall intermolekulare Sauerstoff-Iod-Kontakte auf. Im Kristall von **54** beobachtet man zusätzlich einen intermolekularen Iod-Iod-Kontakt zwischen zwei Endgruppeniodatomen. Darüber hinaus zeigen die Cyanine **53**, **54** und **55** intermolekulare Sauerstoff-Schwefel-Kontakte und das Thiacyanin **55** weist zusätzlich einen Iod-Chlor-Kontakt auf. Mit Kontakt bezeichnet man einen Atomabstand, der kleiner ist als der aus der Summe der van-der-Waalsradien resultierende. Die Folge dieser "Kontaktfreudigkeiten" sind sehr geordnete Kristalle. Die angedeuteten Kontakte in den Kristallen der Farbsalze **53**, **54** und **55** sind aus den kompletten Packungsbildern (Kapitel 7.1.4., 7.1.3. und 7.1.5.) zu ersehen. Ausschnitte dieser Packungsbilder mit intermolekularen Kationen-Perchloratkontakten sind in den Abb. 23–25 dargestellt.

Mit den aus literaturbekannten^[140] van-der-Waalsradien der Atome, die hier Kontakte eingehen, ergeben sich die Summen der van-der-Waalsradien oberhalb derer keine Wechselwirkung beobachtet werden sollte. In Tab. 28 ist die Summe der

literaturbekannten^[140] van-der-Waalsradien den in den Kristallen der zwei Indothiacyanine **53** und **54** und des Thiacyanins **55** beobachteten Kontaktabständen gegenübergestellt.

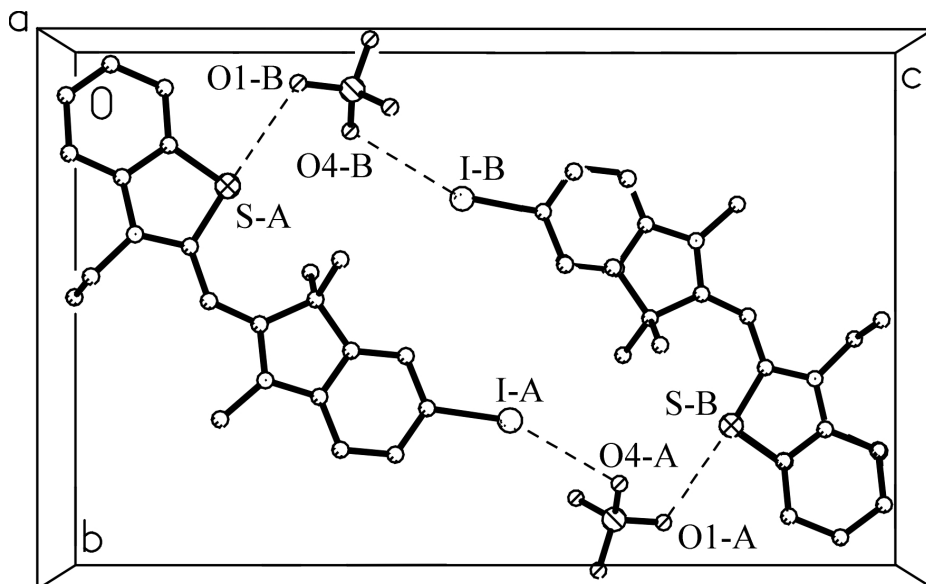


Abb. 23: Ausschnitt aus dem Packungsbild der Kristallstruktur des endgruppen-iodierten Indothiacyanins **53**.

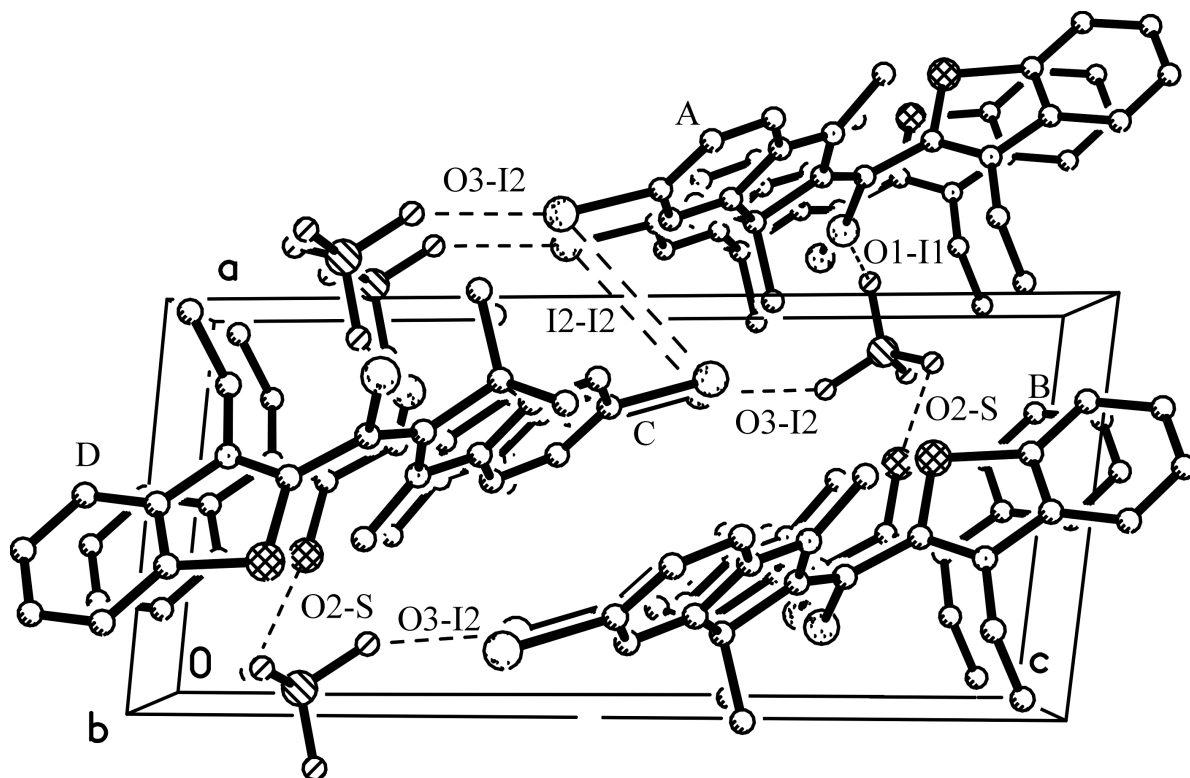


Abb. 24: Ausschnitt aus dem Packungsbild der Kristallstruktur des endgruppen- und *meso*-iodierten Indothiacyanins **54**.

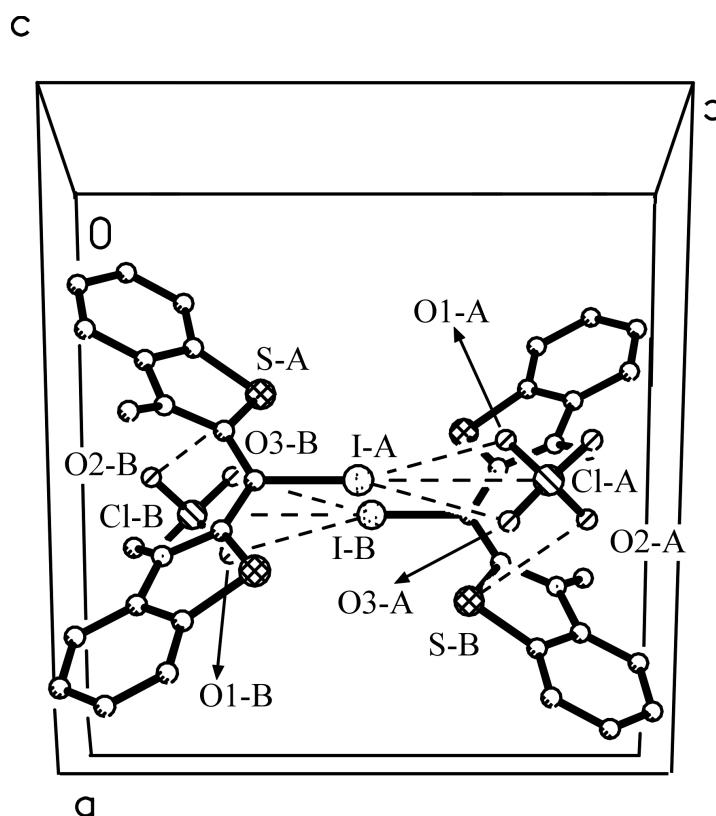


Abb. 25: Ausschnitt aus dem Packungsbild der Kristallstruktur des *meso*-iodierten Thiacyanins **55**.

In den Kristallen der Cyanine **53** und **55** wechselwirken das Kation und das Perchloratanion des Moleküls A mit denen des Moleküls B (Abb. 23 und 25). Durch diese intermolekularen Kontakte und die intramolekularen Interaktionen zwischen Kation und Anion eines Moleküls entstehen Assoziate aus jeweils zwei Farbsalzmolekülen. Die Kontaktabstände in den Kristallen der Cyanine **53** und **55** liegen unterhalb der oben aufgelisteten van-der-Waalsradien. Im Cyaninkristall von **53** betragen ausgehend von Molekül A die Kontaktabstände I-(A)---O4-(A) [3.477 (5) Å] und S-(B)---O1-(A) [3.025 (4) Å]. Beim Cyanin **55** sind die Kontaktabstände von I-(A)---O1-(A) bzw. I-(A)---O3-(A) [3.244 (3) Å], I-(A)---Cl-(A) [3.867 (1) Å] und S-(B)---O2-A [3.363 (2) Å].

Tab. 28: Indothiacyanine **53**, **54**, Thiacyanin **55**: Summe literaturbekannter^[140] van-der-Waalsradien und in den Kristallen beobachtete Kontaktabstände zwischen Iod und/oder Schwefel der Kationen und der Perchloratanionen und intermolekularer Iod-Iod-Kontakte. Großbuchstaben in Klammern zeigen das betreffende Molekül (vgl. Abb. 23–25) an.

Kontaktabstände in den Cyaninen: Kation A, B, C; Anion A, B, C [Å]			
Summe der van-der-Waalsradien ^[140] [Å]	53	54	55
I---I: 4.0–4.2	—	I2-(A)---I2-(D) [4.006 (2)]	—
I---O: 3.5–3.7	I-(A)---O4-(A) [3.477 (5)]	O1-(A)---I1-(A) [3.383 (7)] O3-(A)---I2-(C) [3.203 (6)]	I-(A)---O1-(A), I-(A)---O3-(A) [3.244 (3)]
I---Cl: 3.7–4.0	—	—	I-(A)---Cl-(A) [3.867 (1)]
S---O: 3.3–3.4	S-(B)---O1-(A) [3.025 (4)]	O2-(A)---S-(B) [2.992 (5)]	S-(B)---O2-(A) [3.363 (2)]

Im Kristall des endgruppen- und *meso*-iodierten Indothiacyanins **54** treten vielfältigere Kontakte auf (Abb. 24). Bei Betrachtung eines Perchloratanions existieren Sauerstoffkontakte zu Atomen drei verschiedener Kationen (A, B und C): O1-(A)---I1-(A) [3.383 (7) Å], O2-(A)---S-(B) [2.992 (5) Å] und O3-(A)---I2-(C) [3.203 (6) Å]. I1 kennzeichnet darin das *meso*- und I2 das Endgruppeniodatom. Zusätzlich läßt sich ein Iod-Iod-Kontakt zwischen Kation A und Kation D, I2-(A)---I2-(D) [4.006 (2) Å], beobachten.

4.3.3. Indodicarbocyanin 97

Allgemein werden für Pentamethin-Cyanine unbeschadet der Endgruppen und *meso*-Substituenten sowohl in Lösung^[98] als auch im Kristall^[63] nahezu planare *all-trans* Konformationen beobachtet. In Übereinstimmung mit diesen Befunden nimmt auch das Kation des in dieser Arbeit synthetisierten und bereits veröffentlichten^[137] *meso*-arylethinylierten Indodicarbocyanins **97** diese Konformation ein. Anders als bei den Cyaninen der Kapitel 4.3.1. und 4.3.2. wurden in diesem Fall für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle mit dem weniger idealen Anion Tetrafluoroborat erhalten. Dies lag im Kristall ungeordnet vor und setzte die Güte der Röntgenstruktur herab. Es wird im folgenden nicht auf das Anion eingegangen. Die wichtigsten röntgenographischen Daten finden sich im Anhang, Kapitel 7.1.8., und sind komplett im FIZ Karlsruhe^[141] hinterlegt.

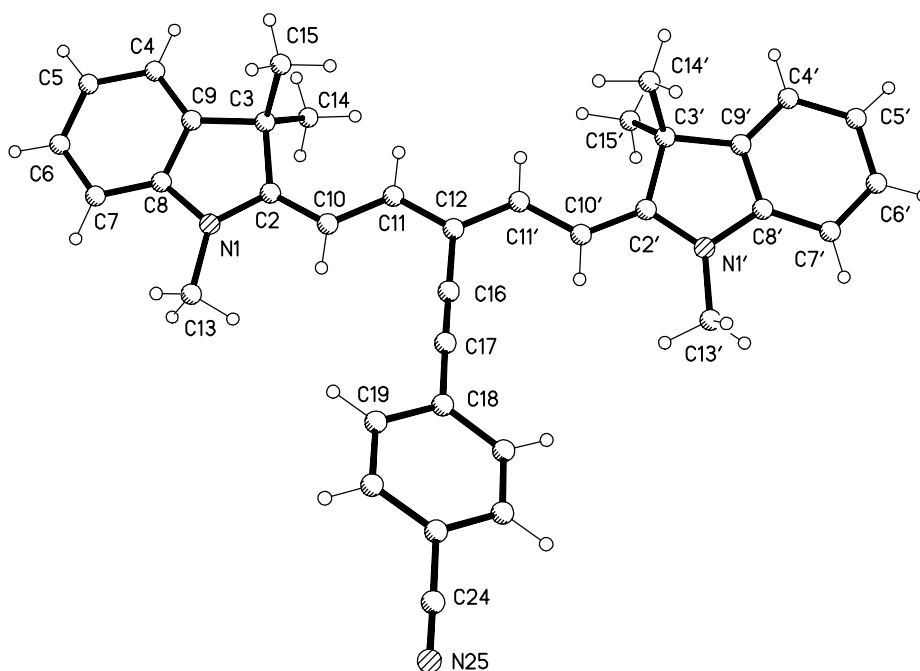


Abb. 26: Kristallstruktur des Indodicarbocyaninkations von **97**.

Nach Abb. 26 ist im Kation von **97** der Phenylethynylsubstituent zur Chromophorebene koplanar angeordnet. Die Interplanarwinkel Θ zwischen der Phenylgruppenebene des Substituenten und den Endgruppenebenen (N'; C2'-C9' und N; C2-C9) betragen 27.1 bzw.

36.0 °. Die Endgruppenebenen selbst bilden gegeneinander einen Interplanarwinkel von 15.2 ° aus. Folglich ist der Chromophor nicht planar, sondern leicht "bananenförmig" gebogen. Die Phenylgruppenebene des Substituenten und eine durch den Chromophor (N1–C2–C10–C11–C12–C11'–C2'–N1') gelegte Ebene sind nicht genau parallel orientiert. Der Interplanarwinkel beträgt 29.5 °. Die Bindungslänge zwischen dem *meso*-ständigen C12 und dem Ethinylatom C16 liegt mit 1.428 Å genau zwischen einer C–C Standardeinfach- (1.54 Å) und einer Standarddoppelbindungslänge (1.34 Å) und könnte die Folge einer schwachen konjugativen Wechselwirkung sein. Die Bindungslänge zwischen den Kettenkohlenstoffatomen C11 und C12 ist dagegen mit 1.413 Å relativ lang und könnte ebenfalls eine Folge dieser schwachen konjugativen Wechselwirkung sein.

Die semiempirische Berechnung dieses Kations mit AM1 und PM3 Parametern mittels kartesischer Koordinaten liefert ohne das Keyword "Precise" eine koplanare Anordnung des Kettensubstituenten zur Molekülebene. Bei Gebrauch der "Precise"-Option in der Befehlszeile des Programms VAMPC^[41] resultiert aber eine Geometrie mit senkrecht zur Molekülebene orientierter Substituentenphenylgruppe. Der Befund der quasi koplanaren Anordnung dieser Phenylgruppe zur Molekülebene könnte allein aus Packungsgründen resultieren, denn immerhin erfährt die Phenylgruppe keine sterische Hinderung (kürzeste Atomabstände: H23–H10 = 3.502 Å und H23–H13' = 3.497 Å) und kann frei rotieren. Die berechneten Bindungslängen und Bindungswinkel des Chromophors sind bei beiden Parametersätzen in guter Übereinstimmung mit den Röntgenstrukturdaten. Die AM1 Parameterisierung liefert im Mittel allerdings die etwas besseren Werte.

Für spätere Berechnungen von Kationen der arylethinylierten Indodicarbocyanine von **96**, **97** und **98** werden die Phenylgruppen immer koplanar zur Molekülebene "eingefroren".

4.4. NMR-spektroskopische Befunde ausgewählter Cyanine

4.4.1. Konformationen von Indocyaninen in Lösung

Sowohl im Kristall als auch in Lösung können die Indocyanine theoretisch die drei konformen Strukturen *di-cis*, *di-trans* oder *mono-cis* annehmen. Nach den röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen der Indocyanine **24a**, **48**, **49**, **59b** und **63b** (Kapitel 4.3.1., Abb. 15, 16, 17) nehmen deren Kationen im Kristall die getwistete *di-cis* Konformation ein. Es stellt sich daher die Frage: Wie liegen die Indocyanine in Lösung vor? Laut Kristallstruktur von **24a** (Abb. 15, Kapitel 4.3.1.) bestehen zwei verschieden große Abstände der geminalen Methylgruppen zum *meso*-Wasserstoff (X = H in Abb. 27). Frühere NMR-spektroskopische Untersuchungen an Indocyaninen^[98] ergaben, daß in Lösung ebenfalls zwei chemisch verschiedene geminale Methylgruppen (12 und 13 in Abb. 27) vorliegen. So beobachtet man bei Raumtemperatur für die geminalen Methylgruppen des reinen Indocyanins **24a** sowohl im ¹H-NMR- als auch im ¹³C-NMR-Spektrum ein Signal, bei Temperaturen unterhalb von 229.5 K dagegen zwei Signale^[98]. In den ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren des *meso*-bromierten Indocyanins **52**^[98] (X = Br in Abb. 27) sind bei Raumtemperatur zwei Signale der geminalen Methylgruppen zu beobachten, die erst bei einer Temperatur von 424 K zu einem Signal verschmelzen. Große sperrige *meso*-Substituenten X behindern die innermolekulare Flexibilität der Indocyanine. Die NMR-spektroskopisch zu beobachtende Aufspaltung der geminalen Methylgruppensignale nimmt daher mit der Größe der *meso*-Substituenten X zu und ist bei *meso*-iodierten Indocyaninen am größten (vgl. NMR-Daten Kapitel 6.2.3.7., **48–52**).

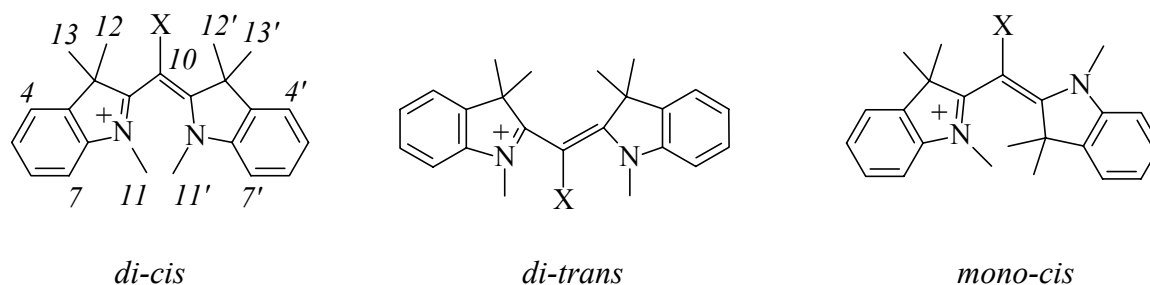


Abb. 27: Mögliche konformere Grenzstrukturen der Indocyanine (X = Kettensubstituent). Nur in der *di-cis* Konformation sind hier beispielhaft die zur Strukturaufklärung genutzten Wasserstoff- und Kohlenstoffatome numeriert.

Unabhängig vom *meso*-Substituenten X wird NMR-spektroskopisch bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen in jedem Fall nur ein Signal der *N*-Methylgruppen (11 in Abb. 27) beobachtet.

Diese Befunde stehen im Einklang mit einer verdrehten symmetrischen Konformation *di-cis* oder *di-trans*, nicht aber mit einer unsymmetrischen *mono-cis* Konformation.

Zur Aufklärung, welche der zwei symmetrischen Konformationen in Lösung vorliegt, wurden zwei NMR-Experimente durchgeführt. Von dem unsubstituierten Indocyanin **24a** (X = H in Abb. 27) in CD₂Cl₂ wurde ein NOE-Differenzen NMR-Spektrum^[142] bei 213 K und von dem *meso*-fluorierten Indocyanin **48** (X = F in Abb. 27) in CD₃CN ein NMR-Spektrum bei 273 K gemessen.

Beim NOE-Differenzen Experiment wurde zuerst in die Protonenresonanzen der geminalen Methylgruppen (12 und 13 in Abb. 27) und dann in das Signal der *N*-Methylgruppen (11, Abb. 27) in **24a** eingestrahlt. Im ersten Fall ist eine Erhöhung der 4/4'-H Signale und des 10-H Signals, im zweiten Fall nur eine Erhöhung der 7/7'-H Signale zu beobachten. Daß beim Einstrahlen in die Protonenresonanzen der *N*-Methylgruppen keine Erhöhung des 10-H Signals auftritt, ist als Beweis für das Vorliegen einer verdrehten *di-cis* Konformation in Lösung anzusehen. Die *di-trans* Konformation kann ausgeschlossen werden.

Bei der routinemäßigen Aufnahme der NMR-Spektren in [D₆]DMSO konnten im ¹³C-NMR-Spektrum des *meso*-fluorierten Indocyanins **48** (X = F in Abb. 27) ¹⁹F-¹³C-Kopplungen über bis zu vier Bindungen beobachtet werden. Diese Kopplungen über vier Bindungen - oder durch den Raum - wurden einer Sorte geminaler Methylgruppen (C-12, -12'; ⁴J_{F,C} = 6.1 Hz) zugeschrieben. In den ¹H-NMR-Spektren waren bei Raumtemperatur keine ¹⁹F-¹H-Kopplung auszumachen. Erfolgt die ¹H-NMR-Spektrenaufnahme hingegen in CD₃CN statt [D₆]DMSO, so tritt neben einer zu beobachtenden ¹⁹F-¹H-Kopplung (⁵J_{F,H} = 1.6 Hz) mit den Protonen der geminalen Methylgruppen 12/12' zusätzlich eine ¹⁹F-¹H-Kopplung (⁵J_{F,H} = 0.5 Hz) mit den Protonen der *N*-Methylgruppen 11/11' auf (vgl. Abb. 28).

Da die Protonen der geminalen und *N*-Methylgruppen jeweils fünf Bindungen vom Fluorsubstituenten entfernt sind, kann nur die unterschiedliche räumliche Nähe dieser Protonensorten zum Fluoratom für die voneinander abweichende Größe der ¹⁹F-¹H-Kopplungskonstanten verantwortlich sein^[143].

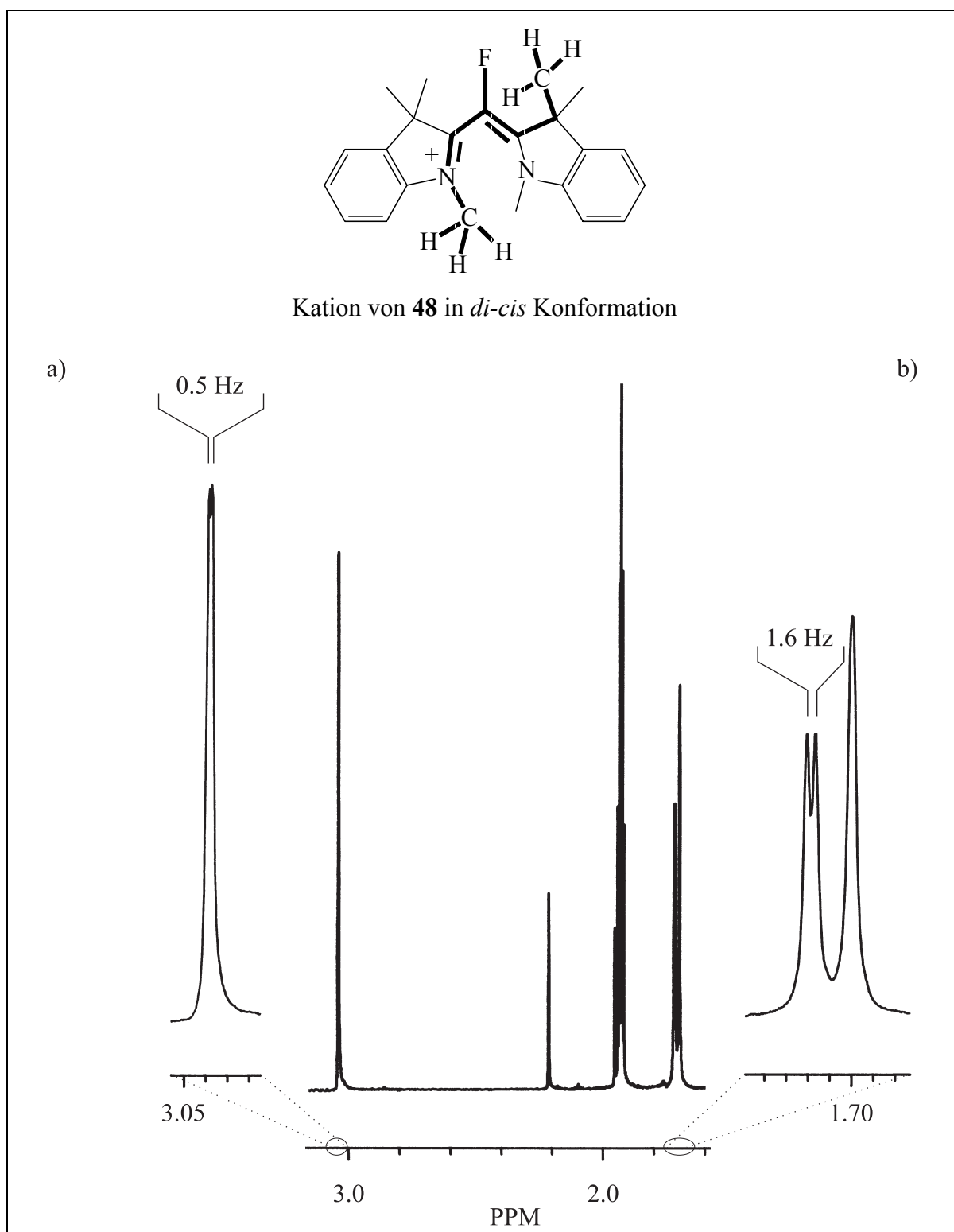


Abb. 28: ^1H -NMR-Spektrum des *meso*-fluorierten Indocyanins **48** in CD_3CN . Ausschnitte mit den Signalen, die F-H-Kopplungen anzeigen: a) Signal der *N*-Methylgruppen 11/11' (3.04 ppm; $^5J_{\text{F,H}} = 0.5$ Hz), b) Signal der geminalen Methylgruppen 12/12' (1.72 ppm; $^5J_{\text{F,H}} = 1.6$ Hz). Die beteiligten Bindungen sind in der Strukturformel des Kations von **48** fett hervorgehoben.

Nur in der *di-cis* Konformation sind die geminalen Methylgruppen nähere Nachbarn zum Fluor als die *N*-Methylgruppen, so daß die verdrehte *di-cis* Konformation von Indocyaninen in Lösung erneut gestützt wird.

4.4.2. ^{13}C -NMR-Daten der Chromophore *meso*-iodierter Monomethin-Cyanine

Bereits frühere NMR-spektroskopische Untersuchungen an *meso*-halogenierten Indodicarbo-^[82] und Indocyaninen^[56, 98, 106] zeigten einen großen Einfluß des Halogensubstituenten auf die chemischen Verschiebungen der Methinkohlenstoffe. Die ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten des *meso*-fluorierten Indocyanins **48**, der entsprechenden Chlor-, Brom- und Iodderivate sowie des *meso*- und endgruppenbromierten Indocyanins **51** wurden bereits veröffentlicht^[138].

Um den Einfluß eines *meso*-ständigen Iodsubstituenten auf die chemischen Verschiebungen der Methinkohlenstoffe bei den Monomethinen **45a**, **53** und **26** studieren zu können, wurden die ^{13}C -NMR-Spektren der Iodderivate **49**, **54** und **55** aufgenommen. In Abb. 29 sind die allgemeinen Kationstrukturen der sechs Cyanine und in Tab. 29 die ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Chromophorkohlenstoffe C-2/2' und C-10 dieser Cyanine wiedergegeben.

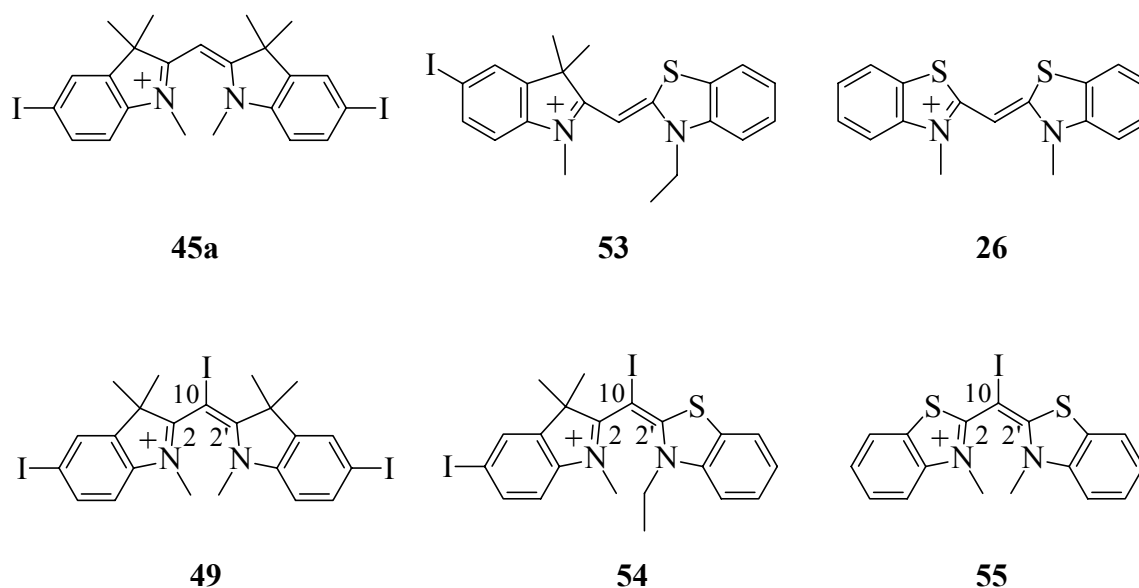


Abb. 29: Kationen der Cyanine **45a**, **53**, **26** und der in *di-cis* Konformationen vorliegenden *meso*-Iod-Derivate **49**, **54**, **55**.

Tab. 29: ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen der Methinkettenkohlenstoffe der *meso*-Iod-Derivate **49**, **54**, **55** und ihrer C-H Stammverbindungen **45a**, **53**, **26** in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$.

δ C-Atom / Cyanin	45a	49	53	54	26	55
δ C-2 [ppm]	181.7	179.0	173.5	166.5	161.9	169.6
δ C-2' [ppm]	181.7	179.0	163.9	176.9	161.9	169.6
δ C-10 [ppm]	78.8	38.5	81.9	31.7	82.7	28.9

Durch die Einführung des Iodsubstituenten und die damit verbundene Verdrillung des Chromophors erfährt der *meso*-Kohlenstoff C-10 in allen Cyaninen eine enorme Hochfeldverschiebung: $\Delta\delta^{13}\text{C} = 40.3$ ppm für **45a** \rightarrow **49**, 50.2 ppm für **53** \rightarrow **54** und 53.8 ppm für **26** \rightarrow **55**. Der Wert der chemischen Verschiebung von 28.9 ppm des C-10 des Iodthiacyanins **55** stellt einen erstaunlich kleinen Verschiebungswert für einen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffkern dar. Beim Übergang vom Indocyanin **45a** zum *meso*-Iodderivat **49** und vom Indothiacyanin **53** zum entsprechenden *meso*-Iodderivat **54** erfährt das Signal für das Indolinatom C-2 eine geringfügige substituentenbedingte Hochfeldverschiebung von $\Delta\delta^{13}\text{C} = 1.7$ bzw. 7.0 ppm. Dagegen beobachtet man beim Übergang von **53** zu **54** und vom Thiacyanin **26** zum *meso*-Iodderivat **55** für das Benzothiazolatom C-2' bzw. C-2 eine deutliche Tieffeldverschiebung von $\Delta\delta^{13}\text{C} = 13.0$ bzw. 7.7 ppm.

4.4.3. *Meso*-substituierte Indodicarbocyanine

Es kann nach beschriebenen Konformationen^[63, 98] und eigenen Ergebnissen (vgl. Kapitel 4.3.3.) davon ausgegangen werden, daß alle hier vorgestellten Indodicarbocyanine in der *all-trans* Konformation vorliegen. Über den Einfluß von Substituenten an der *meso*-Position von Pentamethin-Cyaninen auf die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen chemischen Verschiebungen der Methinkettenatome wurde bereits mehrfach berichtet^[81–83, 98]. Der

Einfluß der Arylethinylierung (**96–98**), der Arylethenylierung (**99, 100**) und Heteroarylierung (**101**) auf die chemischen Verschiebungen der Methinwasserstoffe und Methinkohlenstoffe des in der *meso*-Position substituierten Indodicarbocyanins **33a** wurde anhand der sechs in dieser Arbeit hergestellten Vertreter *meso*- π -substituierter Indodicarbocyanine untersucht. Die Ergebnisse lassen sich mit denen bereits beschriebener *meso*-substituierter Indodicarbocyanine vergleichen. Einen solchen Vergleichskandidaten stellt das von GRAHN und REICHARDT^[83] ¹³C-NMR-spektroskopisch untersuchte Indodicarbocyanin **131** dar (Abb. 29).

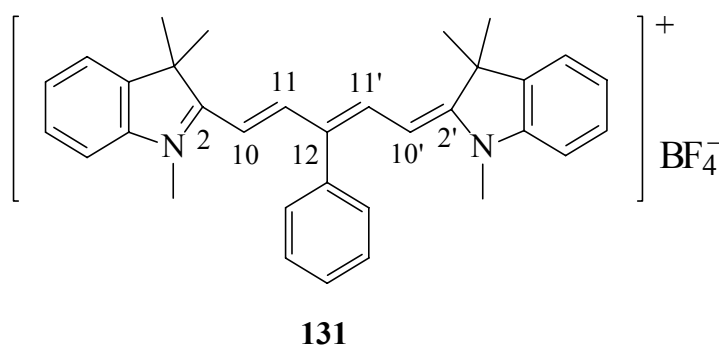


Abb. 29: ¹³C-NMR-spektroskopisch von GRAHN und REICHARDT^[83] untersuchte Vergleichsverbindung **131**.

4.4.3.1. ¹H-NMR-spektroskopische Besonderheiten und Strukturbetrachtungen

Die ¹H-NMR-Spektren aller sechs *meso*- π -substituierter Indodicarbocyanine **96–101** zeigten kaum Unterschiede in den Werten der chemischen Verschiebungen. Lediglich an den zur *meso*-Position räumlich benachbarten Wasserstoffkernen H-10/10' treten erwähnenswerte Substituenteneffekte auf. Die Inspektion der Kristallstruktur des *meso*-*p*-Cyano-phenylethinylierten Indocyanins **97** (vgl. Kapitel 4.3.3. bzw. Abb. 26) ergab bereits, daß bei **97**, und somit bei den beiden anderen Verbindungen **96** und **98**, praktisch keine sterische Wechselwirkungen zwischen Ethinylsubstituenten und Chromophor existieren. Daher sollten die substituentenbedingten Änderungen der ¹H- und ¹³C-NMR-Verschiebungen einzig aus elektronischen Effekten der Arylethinylnsubstituenten resultieren. Das Protonensignal für die Wasserstoffkerne H-10/10' der Indodicarbocyanin-Stammverbindung **33a** ist bei 6.26 ppm lokalisiert. Dieses Signal in den ¹H-NMR-Spektren der drei *meso*-

arylethinylierten Indocyanine (**96–98**) ist bei 6.55–6.57 ppm zu beobachten. Dies entspricht einer Tieffeldverschiebung bis 0.31 ppm. Das Fehlen von anisotropen Hochfeldshifts für H-10/10' deckt sich mit der Strukturgeometrie dieser Verbindungstypen (vgl. Kapitel 4.3.3, Abb. 26).

Ebenfalls ist solch ein Shift für die H-10/10' der zwei hergestellten *meso*-styryl-substituierten Indodicarbocyanine **99** und **100**, deren H-10/10'-Signale bei 6.38 bzw. 6.37 lokalisiert sind, nicht erkennbar. Nach AM1-Rechnungen (Abb. 30) liegen die Phenylgruppen in den zwei *meso*-styryl-substituierten Indodicarbocyaninen **99** und **100** zum Chromophor leicht getwistet vor, so daß daher ein sterisch bedingter anisotroper Shift vermutlich nicht auftritt. Im Gegensatz zur Arylethinylierung und -ethenylierung bewirkt die Einführung einer Thienylgruppe in die *meso*-Position des Indodicarbocyanins **33a** eine anisotropiebedingte Verschiebung des Signals für die Methinwasserstoffe H-10/10'. Das Signal ist bei 5.90 ppm lokalisiert. Im Vergleich zum reinen Indodicarbocyanin **33a** jedoch ergibt sich für das *meso*-thienyl-substituierte Indodicarbocyanin **101** also ein Hochfeld-Shift des H-10/10' um 0.37 ppm. Das vergleichbare *meso*-phenyl-substituierte Indodicarbocyanin **131**^[83] zeigt einen anisotropen Hochfeld-Shift des H-10/10' von 0.60 ppm.

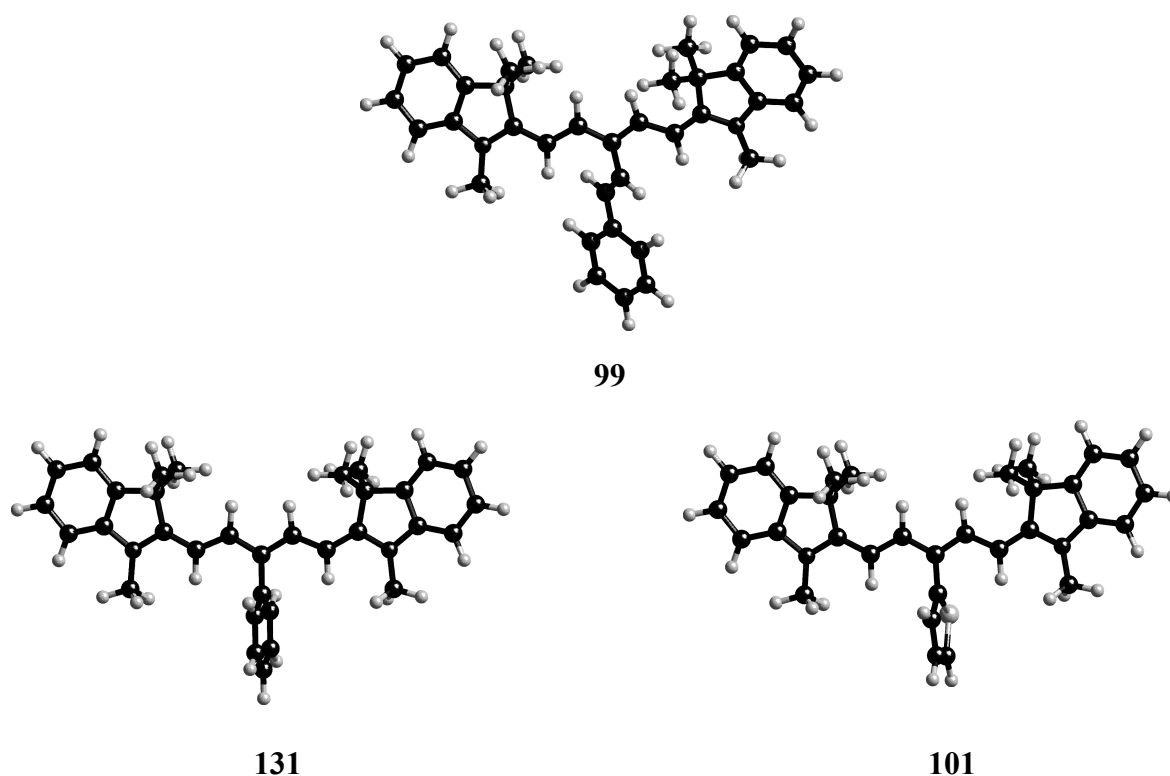


Abb. 30: Konformationen der Indodicarbocyanine **99**, **101** und **131**, nach AM1-Rechnungen.

Diese Befunde stehen im Einklang mit den durch AM1-Rechnungen vorhergesagten senkrechten Orientierungen der Phenyl- und Thienylgruppe zur Chromophorebene. Die Orientierungen von **131** und **101** sowie die leicht getwistete Konformation des *meso*-styryl-substituierten Indodicarbocyanins **99** aus AM1-Rechnungen zeigt Abb. 30.

4.4.3.2. ^{13}C -NMR-Daten der Chromophore und Korrelation mit Elektronendichten

Wie frühere Untersuchungen an Cyaninen^[99] zeigten, stehen die Resonanzlagen der Chromophorkohlenstoffe sehr eng mit der Elektronendichte des betreffenden Kohlenstoffatoms im Zusammenhang. NMR-Spektren eröffnen somit die Möglichkeit, in die Elektronenstruktur eines Moleküls "hineinzuschauen". Die ^{13}C -NMR- besitzt gegenüber der ^1H -NMR-Spektroskopie den großen Vorteil, daß auch quartäre Kohlenstoffatome erfaßt werden. Der Zusammenhang zwischen den chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Atome in Chromophoren von Strepto-Cyaninen und ihren berechneten Elektronendichten wurde in früheren Arbeiten^[144–146] ausführlich untersucht. RADEGLIA et al.^[146] fanden, daß die chemischen Verschiebungen von Kettenkohlenstoffatomen ($\delta^{13}\text{C}$) in Strepto-Cyaninen besser von berechneten Valenzelektronendichten q als von den berechneten π -Elektronendichten q_π wiedergegeben werden (CNDO/2-Verfahren).

Die in meiner Arbeit für Berechnungen verwendeten AM1-Parameter (vgl. Kapitel 4.1.) für die unsubstituierten, geschlossenkettigen Indo-, Indocarbo- und Indodicarbocyanine **24a**, **29a** und **33a** (Abb. 31) berechnete Elektronendichten q ergeben Werte, die mit den chemischen Verschiebungen der Kettenkohlenstoffatomen ($\delta^{13}\text{C}$) in ähnlich linearen Beziehungen stehen. Diese werden durch Tab. 30 und Diagr. 1 wiedergegeben.

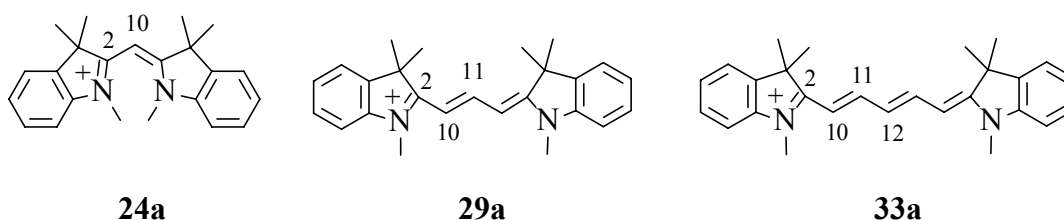
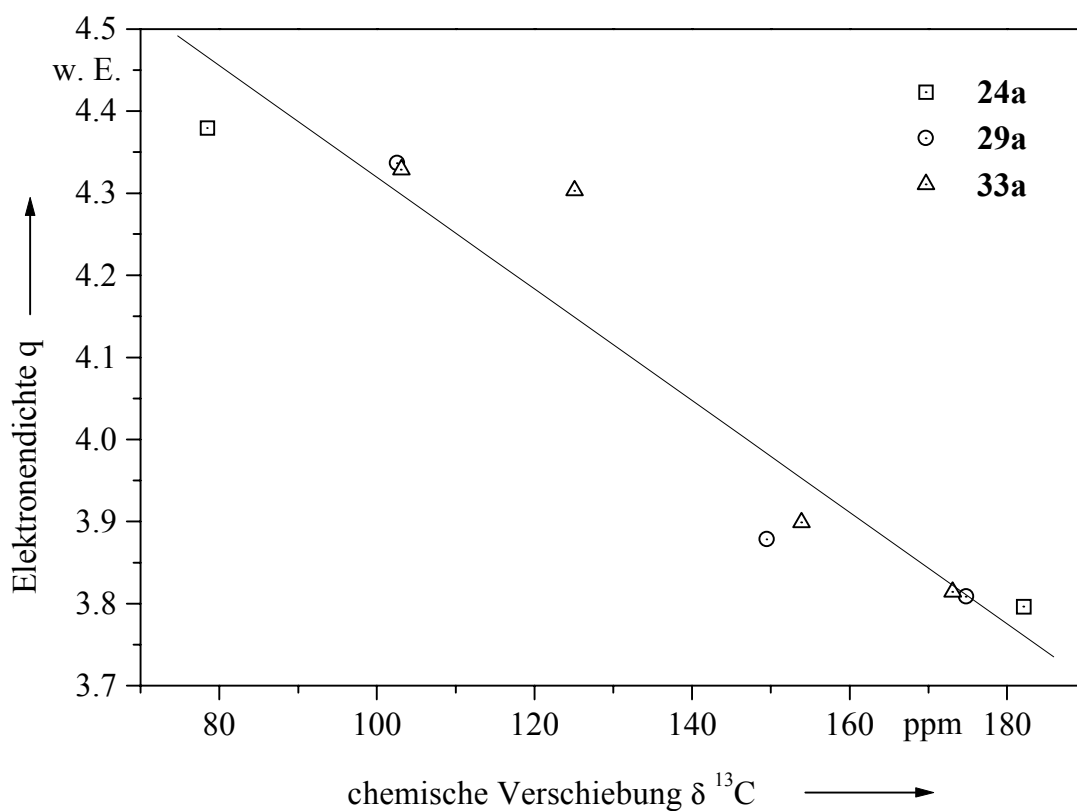


Abb. 31: Kationen der Stammverbindungen: Indocyanin **24a**, Indocarbo-cyanin **29a** und Indodicarbocyanin **33a**.

Tab. 30: Berechnete Elektronendichten q (AM1-Parameter) und chemische Verschiebungen $\delta^{13}\text{C}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) von Kettenkohlenstoffatomen der Indo-, Indocarbo- und Indodicarbocyanin-Stammverbindungen **24a**, **29a** und **33a**.

Cyanin	C-2		C-10		C-11		C-12	
	q	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	q	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	q	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	q	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]
24a	3.7962	182.1	4.3793	78.5	—	—	—	—
29a	3.8084	174.8	4.3364	102.6	3.8782	149.5	—	—
33a	3.8145	173.1	4.3287	103.1	3.8988	153.9	4.3032	125.1



Diagr. 1: Korrelation zwischen berechneten Elektronendichten q und chemischen Verschiebungen $\delta^{13}\text{C}$ von Kettenkohlenstoffatomen der Indo-, Indocarbo- und Indodicarbocyanin Stammverbindungen **24a**, **29a** und **33a** über alle Datenpunkte ($r = -0.965$).

Die angegebenen Elektronendichten werden dabei durch die Erhöhung oder Verminderung der Valenzelektronendichte des isolierten Kohlenstoffs ($q = 4$) angegeben. Ein q -Wert > 4 zeigt einen elektronenreichen, ein q -Wert < 4 einen elektronenarmen Kohlenstoff an.

Der empirische Korrelationskoeffizient r zwischen chemischen Verschiebungen $\delta^{13}\text{C}$ und der mit AM1-Parametern berechneten Elektronendichten q beträgt -0.956 . Die berechneten Elektronendichten q geben also recht gut die Tendenz der alternierenden Ladungsdichten in allen Cyaninchromophoren mit Indolinendgruppen wieder.

Diese Korrelation zwischen berechneten Elektronendichten q und chemischen Verschiebungen von Kettenkohlenstoffatomen lassen sich auch für eine Chromophorart bestimmter Kettenlänge anwenden. Beispielhaft sind in Tab. 31 die Verschiebungen der Kettenkohlenstoffatome $\delta^{13}\text{C}$ von drei *meso*-substituierten Indodicarbocyaninen - *meso*-Phenylethynyl-Indodicarbocyanin **96**, *meso*-Styryl-Indodicarbocyanin **99** und *meso*-Thienyl-Indodicarbocyanin **101** (Abb. 32) - sowie des unsubstituierten Indodicarbocyanins **33a** (vgl. Abb. 31) und die jeweils berechneten Elektronendichten q wiedergegeben.

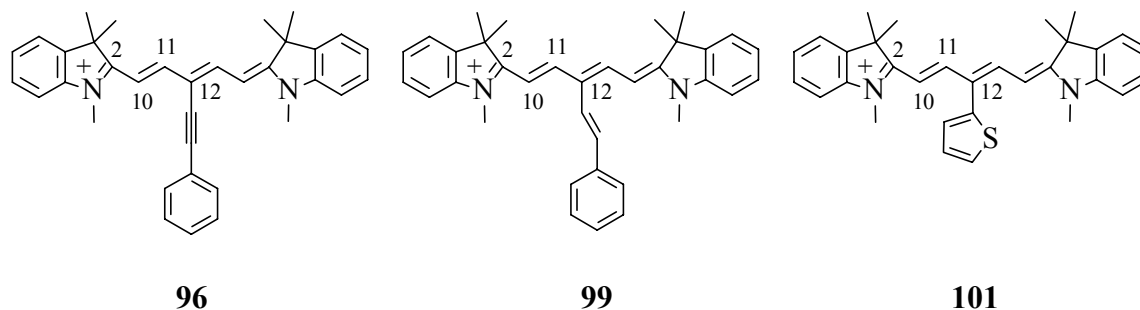
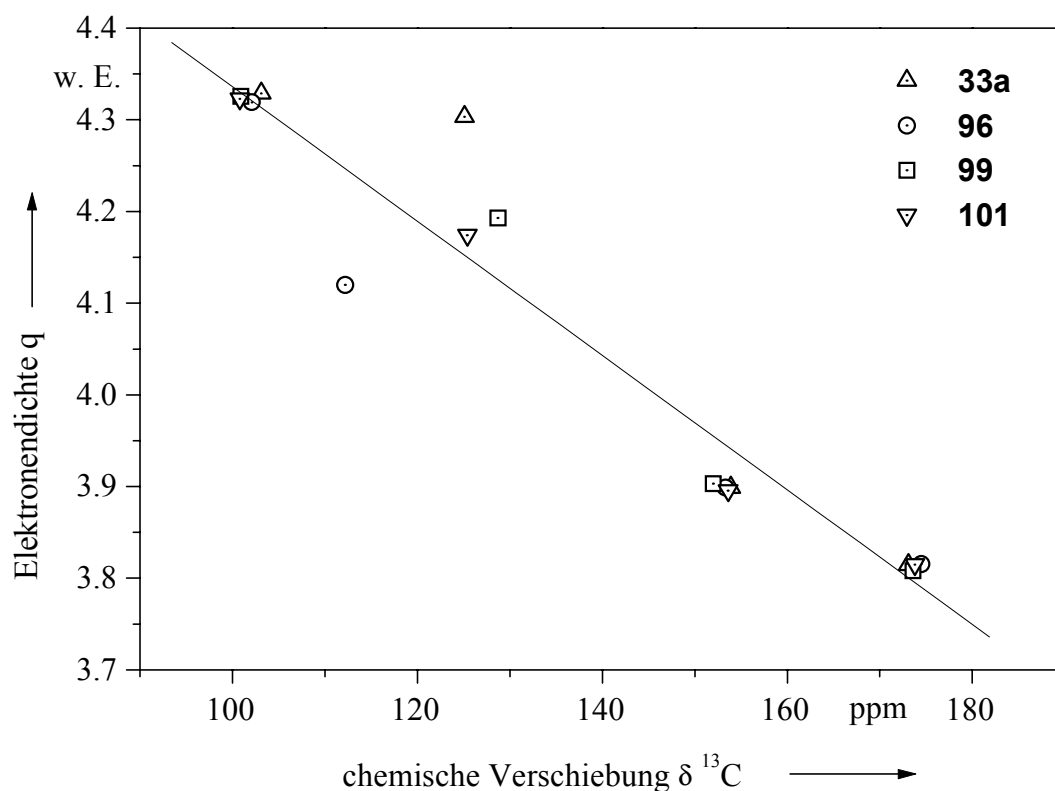


Abb. 32: Kationen der *meso*-substituierten Indodicarbocyanine **96**, **99**, **101**

Der Zusammenhang berechneter Elektronendichten q und chemischer Verschiebungen von Kettenkohlenstoffatomen $\delta^{13}\text{C}$ dieser vier Indodicarbocyanine sind in Diagr. 2 dargestellt.

Tab. 31: Berechnete Elektronendichten q (AM1-Parameter) und chemische Verschiebungen $\delta^{13}\text{C}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) von Kettenkohlenstoffatomen des Indodicarbocyanins **33a** und dessen *meso*-substituierten Derivaten **96**, **99** und **101**.

Indodicarbocyanin	C-2		C-10		C-11		C-12	
	q	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	q	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	q	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	q	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]
33a	3.8145	173.1	4.3287	103.1	3.8988	153.9	4.3032	125.1
96	3.8152	174.5	4.3190	102.1	3.8986	153.3	4.1197	112.2
99	3.8082	173.6	4.3258	100.9	3.9029	152.0	4.1927	128.7
101	3.8148	173.8	4.3227	100.8	3.8954	153.6	4.1741	125.4



Diagr. 2: Korrelation zwischen berechneten Elektronendichten q und chemischen Verschiebungen $\delta^{13}\text{C}$ von Kettenkohlenstoffatomen der Indodicarbocyanin-Stammverbindung **33a** und der *meso*-substituierten Indodicarbocyanine **96**, **99** und **101** über alle Datenpunkte ($r = -0.961$).

Die *meso*-Substituenten üben auf den *meso*-Kohlenstoff C-12 erwartungsgemäß den größten Einfluß aus. Während die berechneten Elektronendichten q der Methinkohlenstoffe C-2, C-10 und C-11 für alle vier Verbindungen in nahezu linearem Zusammenhang mit den chemischen Verschiebungen $\delta^{13}\text{C}$ stehen, sind für den *meso*-Kohlenstoff C-12 leichte Abweichungen von der Linearität zu beobachten (Diagr. 2). Dies gilt besonders für die C-12-Kohlenstoffe der unsubstituierten Stammverbindung **33a** und des *meso*-Phenylethynyl-Indodicarbocyanins **96**. Im Falle der Stammverbindung **33a** fällt der berechnete Wert zu hoch, bei dem *meso*-Derivat **96** zu tief aus. Die vier Datenpunkte der *meso*-Styryl-Verbindung **99** und der *meso*-Thienyl-Verbindung **101** liegen nahezu auf einer Geraden.

4.4.4. Endgruppenphenylethinylierte Indocyanine: ^{13}C -NMR-Daten der Chromophore und Korrelation mit Elektronendichten

Am Beispiel des Indocyanin-Chromophors kann gezeigt werden, daß in der Reihe der in 5/5'-Positionen substituierten arylethinylierten Indocyanin-Derivate der *para*-ständige Phenylsubstituent R (Abb. 33) einen Einfluß auf die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome C-2 und C-10 ausübt. Der Einfluß ist jedoch gering, da er über 12 bzw. 13 Bindungen erfolgt. Dieser Substituenteneinfluß wird durch die mit AM1-Parametern berechneten Elektronendichten bestätigt. Für fünf Farbsalze (**63a**, **64–66**, **69**) sind in Tab. 32 die chemischen Verschiebungen $\delta^{13}\text{C}$ und die berechneten Elektronendichten q sowie in den Diagr. 3a) und 3b) ihre Zusammenhänge wiedergegeben. Weil die Indocyanine **63a**, **64–66** und **69** nach AM1-Rechnungen in nahezu die gleiche Chromophorgeometrie vorliegen, kann davon ausgegangen werden, daß Unterschiede der chemischen Verschiebungen $\delta^{13}\text{C}$ rein elektronisch bedingt sind.

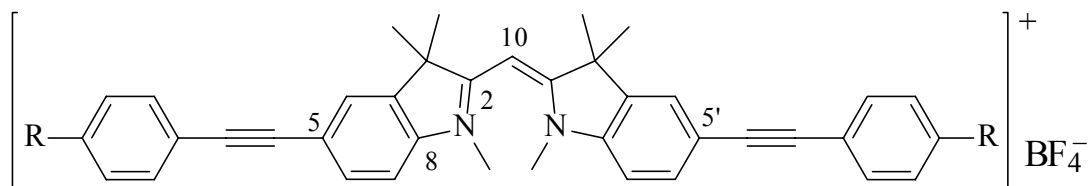
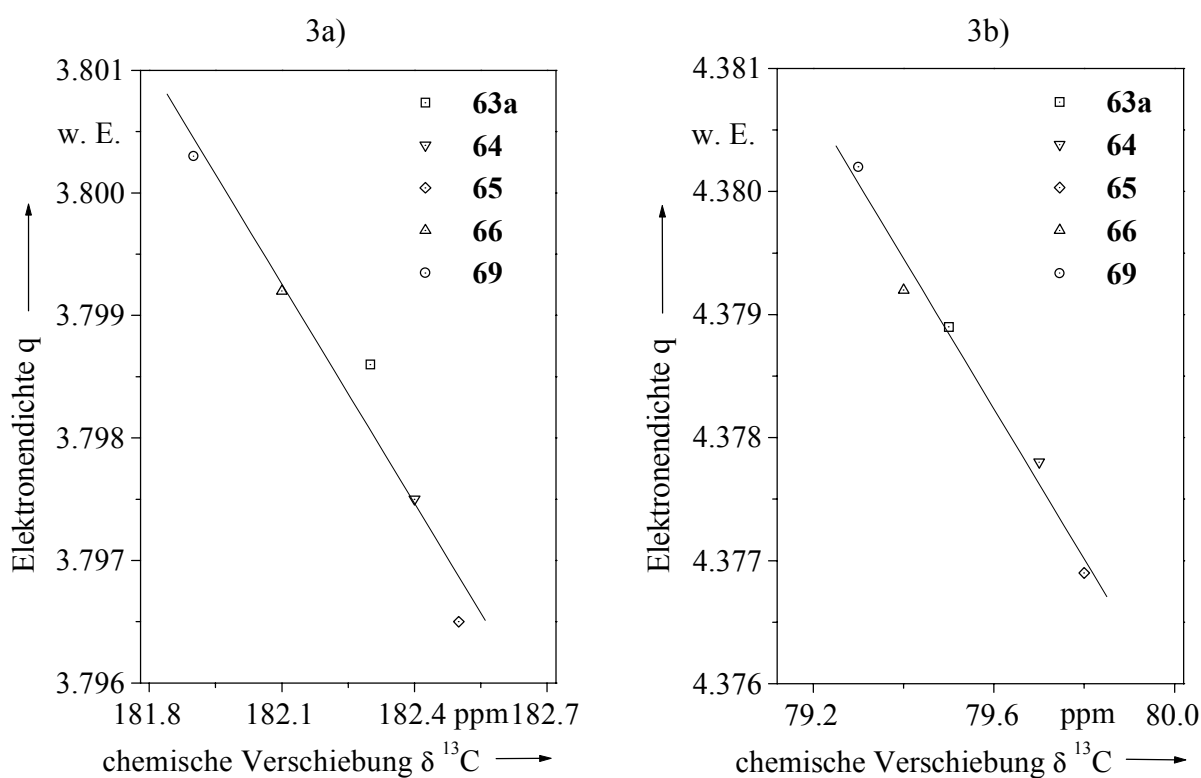


Abb. 33: Allgemeine Struktur der 5/5'-arylethinylierten Indocyanine **63a**, **64–66** und **69**.

Tab. 32: Arylsubstituent R, berechnete Elektronendichten q (AM1-Parameter) und chemische Verschiebungen $\delta^{13}\text{C}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) von Kettenkohlenstoffatomen der endgruppenarylethinylierten Indocyanine **63a**, **64–66** und **69**.

Indocyanin	R	C-2		C-10	
		q	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	q	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]
63a	H	3.7986	182.3	4.3789	79.5
64	CN	3.7975	182.4	4.3778	79.7
65	NO_2	3.7965	182.5	4.3769	79.8
66	OCH_3	3.7992	182.1	4.3792	79.4
69	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	3.8003	181.9	4.3802	79.3



Diagr. 3: Korrelation berechneter Elektronendichten q und chemischer Verschiebungen $\delta^{13}\text{C}$ der Chromophorkohlenstoffe: a) C-2 ($r = -0.974$) und b) C-10 ($r = -0.990$), der Indocyanine **63a–66** und **69**.

Anhand der chemischen Verschiebung $\delta^{13}\text{C}$ (Tab. 32) ist deutlich der elektronische oder konjugative Einfluß der Endgruppensubstituenten auf den Chromophor über eine relativ große intramolekulare Entfernung erkennbar. Diagr. 3 zeigt die sehr gute Korrelation zwischen chemischen Verschiebungen $\delta^{13}\text{C}$ der Methinkohlenstoffe C-2 und C-10 mit den substituentenabhängigen berechneten Elektronendichten q .

Durch die Einführung von Akzeptoren wie CN oder NO_2 in die *para*-Position der Phenylethynylgruppen von **63a** werden die Elektronendichten an C-2 und C-10 geringfügig abgesenkt: Dies führt zu einer Tieffeldverschiebung im ^{13}C -NMR-Spektrum. Die Einführung von Donatoren wie OCH_3 oder $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ in die *para*-Position der Phenylethynylgruppen von **63a** führt hingegen zu Hochfeldverschiebungen der Kohlenstoffatome C-2 und C-10 infolge von zunehmenden Elektronendichten an den betreffenden Atomen. Die Größe dieser Verschiebungen gibt die Stärke des Akzeptor- bzw. Donatorvermögens der Reste R wieder. Auch dies wird durch die berechneten Elektronendichten q (AM1-Parameter) sehr gut wiedergegeben.

Für die den oben vorgestellten endgruppenphenylethinylierten ($\text{R} = \text{H}, \text{CN}, \text{N}(\text{CH}_3)_2$) Analoga des Indocarbo- **29a** und Indodicarbocyanins **33a** werden gleiche Substituenteneinflüsse und ähnlich gute Korrelationen zwischen berechneten Elektronendichten q und chemischen Verschiebungen $\delta^{13}\text{C}$ dieser Kettenkohlenstoffatome beobachtet.

4.5. Linear optische Eigenschaften

KUHN^[147] und KLESSINGER^[148] haben Modellvorstellungen über Farbigkeit und Farbstoffkonstitutionen für organische Farbstoffe beschrieben. Mit dem Kuhnschen Elektronengasmodell lassen sich linear optische Eigenschaften von Farbstoffen voraussagen. Die in Cyaninchromophoren auftretende (s. Kapitel 1.1.) erwähnte alternierende Elektronendichteverteilung kann gezielt zur Änderung der Absorption ausgenutzt werden. Eine allgemeine Beschreibung und Zusammenstellung von Farbgeln und von Substituenteneffekten auf die Absorption von Cyaninen ist der Literatur^[149] zu entnehmen. Als Auszug sei angeführt, daß die Substitution einer Methingruppe durch ein elektronegativeres Element als Kohlenstoff je nach Kettenposition folgenden Substituenteneffekt hervorruft:

- Hypsochromie bei Substitution an einer Position mit hoher Elektronendichte infolge einer Stabilisierung des HOMO
- Bathochromie bei Substitution an einer Position mit geringer Elektronendichte infolge einer Destabilisierung des LUMO

4.5.1. Das Absorptionsverhalten *meso*-substituierter Cyanine mit Benzthiazolengruppe(n)

Beispiele für die Auswirkungen der *Aza*-Substitution auf das Absorptionsverhalten stellen *Aza*-Cyanine der Benzothiazolreihe. Sie wurden primär zur Untersuchung ihrer nichtlinear optischen Eigenschaften hergestellt (Kapitel 4.6.). Im Diagr. 4 und in Tab. 33 sind die Absorptionsspektren der substituierten *meso-Aza*-Cyanine **37**, **38** und **40** und ihrer Stammverbindungen **27a**, **28** und **32** (vgl. Abb. 34) abgebildet bzw. die charakteristischen Absorptionsdaten vergleichbarer Cyanine aufgelistet. Die in Tab. 33 zusammengestellten Differenzenwerte für die gemessenen Wellenlängen ($\Delta \lambda_{\max}$) und die Extinktionskoeffizienten ($\Delta \epsilon_{\max}$) beziehen sich immer auf die Werte der Differenz von C–H Stammverbindung zum entsprechenden *meso-Aza*-Derivat. Neben den experimentell

bestimmten maximalen Absorptionswellenlängen λ_{\max} werden in Tab. 33 zusätzlich die durch **CI**- und **PPP**-Rechnungen erhaltenen λ_{\max} -Werte angegeben.

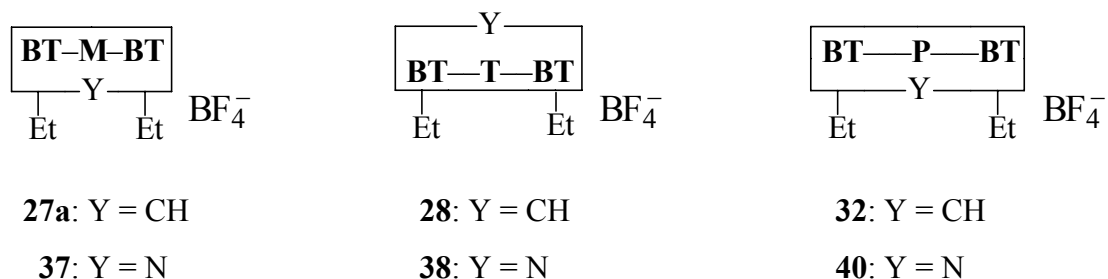
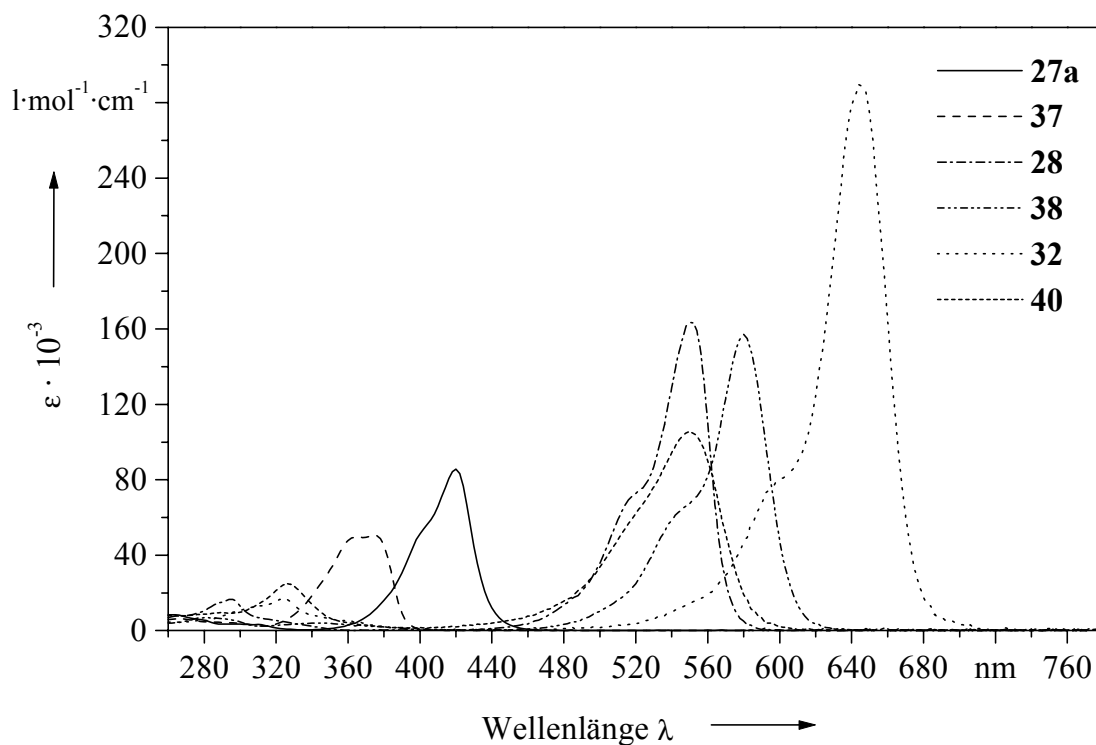


Abb. 34: Cyanin-Stammverbindungen **27a**, **28** und **32** sowie deren *meso-Aza*-Derivate **37**, **38** und **40** in Kastenkurzschriftweise.



Diagr. 4: Absorptionsspektren der Thia-, Thiacarbo- und Thiadicarbocyanin-Stammverbindungen **27a**, **28** und **32** sowie von deren *meso-Aza*-Derivaten **37**, **38** und **40** in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

Tab. 33: Experimentelle Absorptionsmaxima λ_{\max} und Extinktionskoeffizienten ϵ_{\max} der Stammverbindungen **27a**, **28**, **32** und der *meso*-Aza-Derivate **37**, **38**, **40** in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$; zugehörige $\Delta\lambda_{\max}$ - und $\Delta\epsilon_{\max}$ -Werte und berechnete, gerundete λ_{\max} -Werte.

Cyanin	Nr.	λ_{\max} [nm]	$\Delta\lambda_{\max}$ [nm]	ϵ_{\max} [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	$\Delta\epsilon_{\max}$ [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	λ_{\max} (PPP) [nm]	λ_{\max} (CI, PM3) [nm]
Thia-	27a	420	- 46	85 600	- 35 100	425	450
Aza-Thia-	37	374		50 500		301	419
Thiacarbo-	28	550	30	163 400	- 6 200	511	531
Aza-Thiacarbo-	38	580		157 200		610	536
Thiadicarbo-	32	644	- 94	289 500	- 183 900	595	587
Aza-Thiadicarbo-	40	550		105 600		436	577

Neben den - aufgrund der alternierenden Elektronendichten - in den Cyaninketten vorhergesagten und aus Diagr. 4 und Tab. 33 zu ersiehenden Verschiebungen der längstwelligsten Absorptionen, ist durch das Einführen des *meso*-Stickstoffs eine allgemeine Hypochromie zu beobachten. Daraus könnte der Rückschluß gezogen werden, daß über den Stickstoff eine schlechtere Konjugation stattfindet.

Die Einführung sperriger Substituenten in die Methinkette wirkt sich auf das Absorptionsverhalten insbesondere kurzkettiger Cyanine aus^[55, 56, 98, 106]. Dafür sind sowohl sterische als auch elektronische Einflüsse verantwortlich, die meistens Batho- und Hypochromie der Absorption hervorrufen.

An zwei Beispielen von Cyanin-Stammverbindungen mit annähernd planarem Chromophor wurde der Einfluß eines voluminösen *meso*-Iodsubstituenten auf die Lichtabsorption untersucht. Die eine Cyanin-Stammverbindung stellt das Thiacyanin **26**, die andere das 5-Iod-Indothiacyanin **53** (Abb. 35) dar. Die Absorptionskurven und die tabellarische Zusammenstellung der Daten dieser Stammverbindungen und deren *meso*-Iod-Derivate **55**

und **54** sind in Diagr. 5 und Tab. 34 zusammengefaßt und werden den berechneten Absorptionsmaxima gegenübergestellt. Die substituentenbedingten Änderungen der längstwelligen Absorptionsmaxima $\Delta \lambda_{\max}$ und die der zugehörigen Extinktionskoeffizienten $\Delta \epsilon_{\max}$ sind in Tab. 34 aufgelistet.

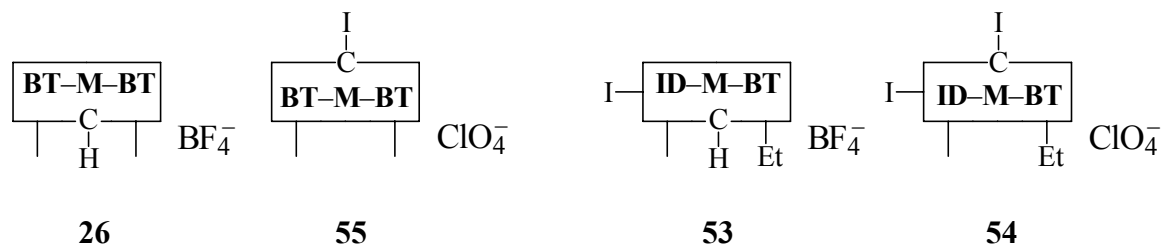
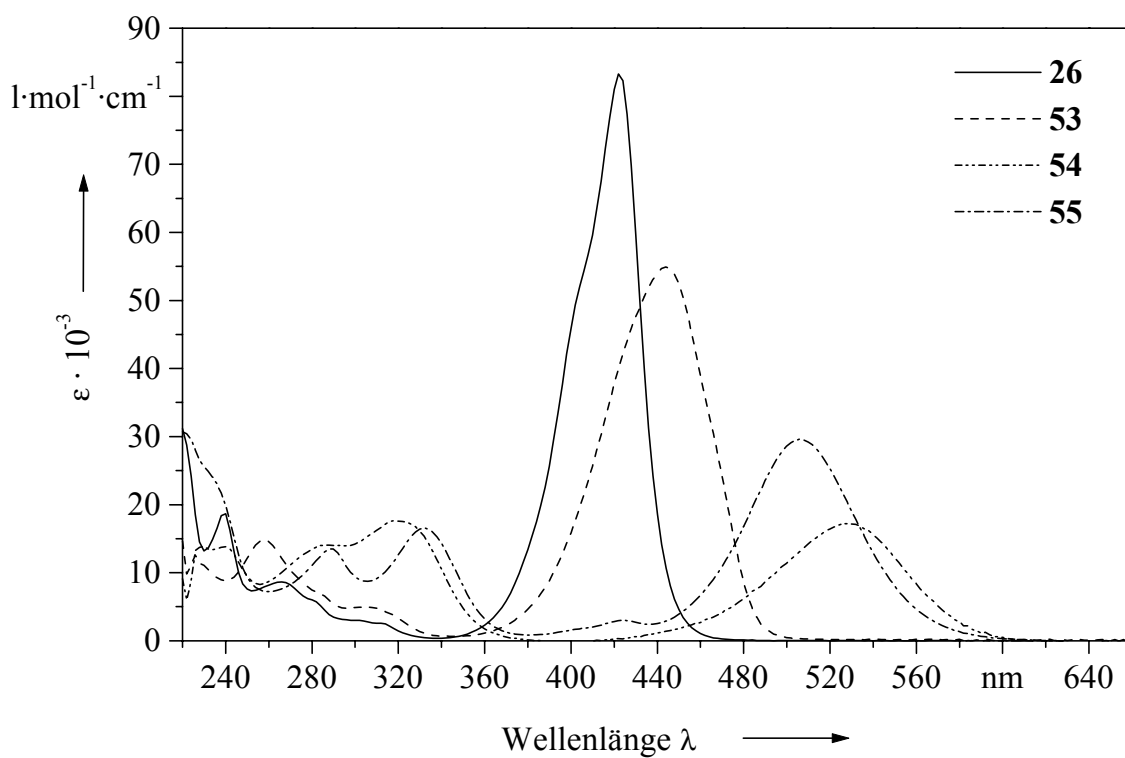


Abb. 35: Cyanin-Stammverbindungen **26** und **53** sowie deren *meso*-Iod-Derivate **55** und **54** in Kastenkurzschreibweise.



Diagr. 5: Absorptionsspektren der Cyanin-Stammverbindungen **26**, **53** und ihrer *meso*-Iod-Derivate **55**, **54**.

Tab. 34: Experimentelle Absorptionsmaxima λ_{\max} und Extinktionskoeffizienten ϵ_{\max} der Cyanine **26** und **53** und ihrer *meso*-Iod-Derivate **55** und **54**; substituentenbedingte Änderungen $\Delta \lambda_{\max}$ und $\Delta \epsilon_{\max}$ (^a)MeOH, ^b)CH₂Cl₂). Zusätzlich sind die berechneten, gerundeten λ_{\max} -Werte (^c)PM3, ^d)AM1) angegeben.

Cyanin	Nr.	λ_{\max} [nm]	$\Delta \lambda_{\max}$ [nm]	ϵ_{\max} [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	$\Delta \epsilon_{\max}$ [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	λ_{\max} (PPP) [nm]	λ_{\max} (CI) [nm]
Thia-	26	422	84	83 300	– 53 700	425	451 ^c)
<i>meso</i> -Iod-Thia-	55	506		29 600		482	647 ^c)
Indothia-	53	444	84	54 900	– 37 600	423	442 ^d)
<i>meso</i> -Iod-Indothia-	54	528		17 600		591	489 ^d)

Wie die kristallographischen Untersuchungen der *meso*-iodierten Cyanine **55** und **54** zeigten (vgl. Kapitel 4.3.2.) führt die Einführung eines Iodsubstituenten in die *meso*-Position der Stammverbindungen **26** und **53** zu einer Inversion und starken Verdrillung der Chromophore. Die Folge ist das stark geänderte Farbverhalten der *meso*-Iod-Cyanine **55** und **54** verglichen mit den Stammverbindungen **26** und **53**. Die Cyanine **55** und **54** zeigen jeweils eine Bathochromie von 84 nm bei gleichzeitiger Hypochromie von 53 700 bzw. 37 600 l·mol⁻¹·cm⁻¹ (vgl. Tab. 34).

Werden die längstwelligen Absorptionsmaxima der **26** und **53** durch Berechnungen recht gut vorhergesagt, so trifft dies für deren *meso*-Iod-Derivate **55** und **54** nur bedingt zu (vgl. Tab. 34). Der Trend, daß die Verdrillung des Chromophors zu einer Rotverschiebung der längstwelligen Absorptionsmaxima führt, wird von den in Tab. 34 verwendeten Rechenmethoden wiedergegeben.

Ähnliches läßt sich für die in Tab. 33 aufgelisteten berechneten längstwelligen Absorptionsmaxima der *meso*-Aza-Cyanine **37**, **38** und **40** und deren Stammverbindungen **27a**, **28** und **32** feststellen: Die Absolutwerte stimmen mit den experimentellen längstwelligen Absorptionsmaxima zwar kaum überein, der Substituenteneffekt des Stickstoffs auf die Verschiebung der Lichtabsorption wird aber generell vorhergesagt.

4.5.2. Das Absorptionsverhalten *meso*- und endgruppenhalogener Cyanine

Im Folgenden soll der Einfluß von ausgewählten Halogenen in der Kette und/oder den Endgruppen der Indocyanin-Stammverbindung **24a** auf die Lichtabsorption untersucht werden. Dazu werden in Abb. 36 die rein formalen Halogenierungsschritte und die halogenierten Indocyanine in der "Kastenkurzschriftweise" dargestellt.

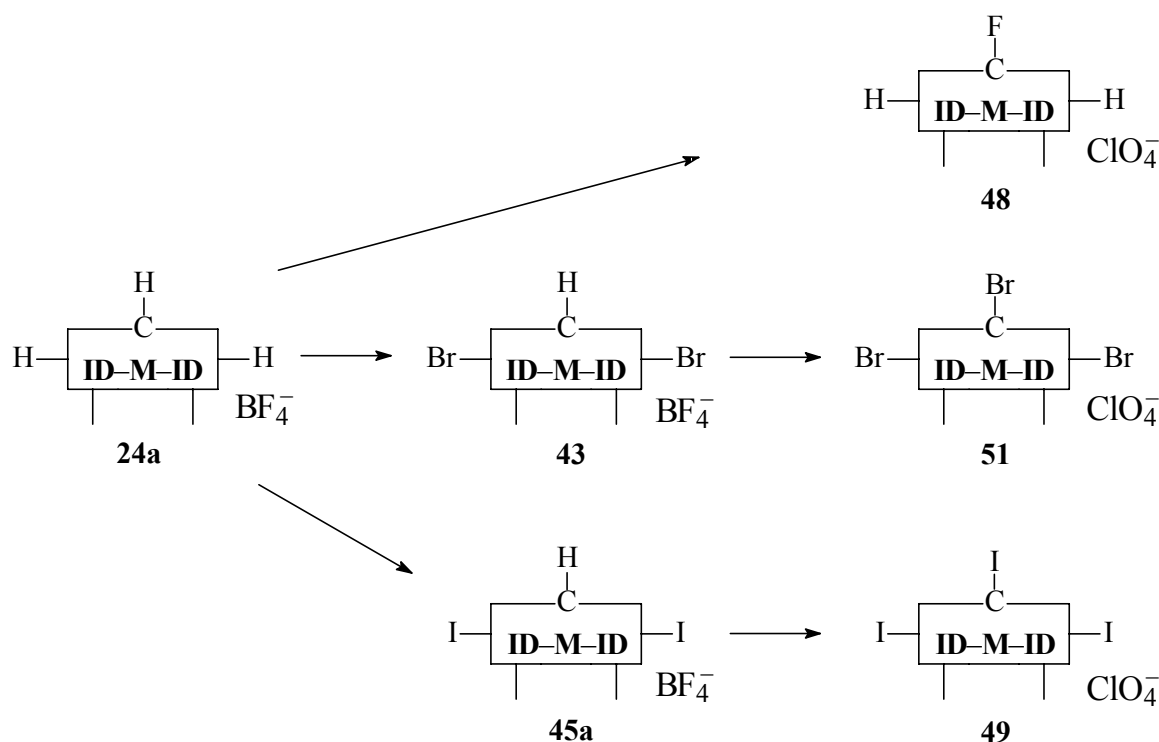
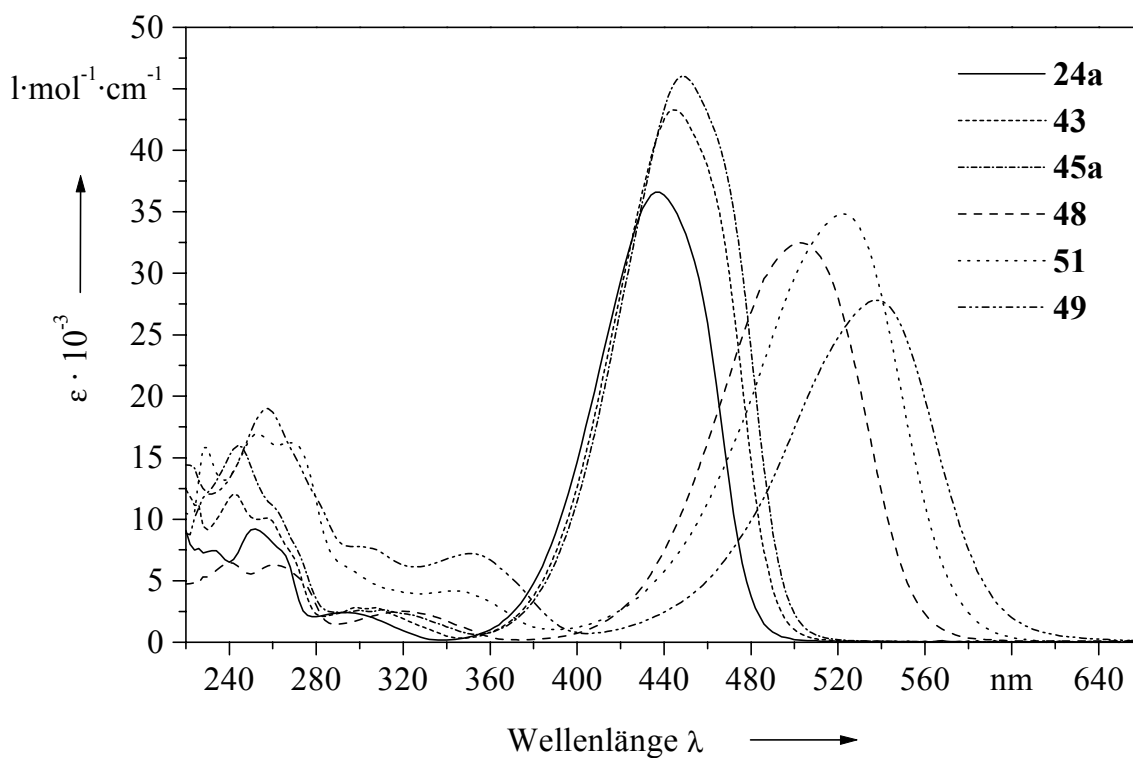


Abb. 36: Vereinfachtes Schema zur Endgruppen- und Kettenhalogenierung der Stammverbindung **24a** unter Bildung der Farbsalze **43**, **45a**, **48** und der Folgeprodukte **51**, **49** in Kastenkurzschriftweise

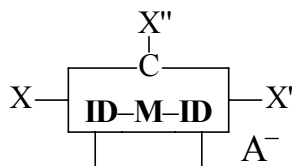
Der Vergleich der Absorptionsspektren der Indocyanine **24a**, **43** und **45a** mit denen der *meso*-Fluor-, *meso*-Brom- und *meso*-Iod-Derivate **48**, **51** und **49** (Diagr. 6) ergibt folgenden Befund: Durch Halogenierung der *meso*-Position erfährt die längstwellige Absorptionsbande Batho- und Hypochromie. Dabei hängen die Rotverschiebung und Farbaufhellung erwartungsgemäß von der Größe des Halogensubstituenten ab. Die Endgruppenhalogenierung führt ebenfalls zu einer - wenn auch weitaus schwächer ausgeprägten - Bathochromie. Diese

wird jedoch von einer Hyperchromie begleitet. Neben den in Diagr. 6 dargestellten Absorptionsspektren der hier diskutierten Indocyanine sind die UV/Vis-Daten der hergestellten Halogenderivate der Stammverbindung **24a** in Tab. 35 inklusive der berechneten längstwelligsten Absorptionsmaxima zusammengestellt.



Diagr. 6: UV/Vis-Spektren der Cyanine **24a**, **43**, **45a**, **48**, **51** und **49** in CH_2Cl_2 , deren Strukturen in Kastenkurzschreibweise (Abb. 35) angegeben sind.

Tab. 35: Experimentelle Absorptionsmaxima λ_{\max} und Extinktionskoeffizienten ϵ_{\max} der C–H Stammverbindung **24a** und der Halogenderivate **24b** und **43–51** in CH_2Cl_2 . Zusätzlich sind die berechneten, gerundeten λ_{\max} -Werte angegeben.



Indocyanin	X	X'	X''	A ⁻	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max} [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	λ_{\max} (PPP) [nm]	λ_{\max} (CI, AM1) [nm]
24a	H	H	H	BF ₄	438	36 600	452	445
24b	Cl	H	H	BF ₄	440	38 500	454	450
44	Cl	Br	H	BF ₄	444	41 500	453	441
47a	Cl	I	H	BF ₄	446	42 600	453	434
43	Br	Br	H	BF ₄	444	43 300	453	444
46	Br	I	H	BF ₄	446	44 000	452	437
45a	I	I	H	BF ₄	448	46 000	452	436
48	H	H	F	ClO ₄	502	32 500	466	492
51	Br	Br	Br	ClO ₄	522	30 000	477	483
50	Cl	I	I	ClO ₄	534	24 200	490	470
49	I	I	I	ClO ₄	538	27 800	479	471

Sehr bemerkenswert ist die Tatsache, daß in **49** durch Einführung von drei Iodatomen in die Stammverbindung **24a** das längstwellige Absorptionsmaximum sich um 100 nm bathochrom verschiebt, also in der Größenordnung des Vinylensprungs zum nächst höheren Homologen Cyanin liegt.

Durch PPP- und CI-Rechnungen werden die Effekte der Halogensubstituenten auf die längstwelligen Absorptionsmaxima nur mäßig wiedergegeben bzw. vorhergesagt. PPP-Rechenergebnisse zeigen einen Trend, der die Zunahme der Bathochromie mit der Größe des *meso*-Halogens recht gut wiedergibt.

4.5.3. Der Einfluß von (Aryl)ethinylierung, Arylethenylierung und Heteroarylierung der Endgruppen von Cyaninen auf die Lichtabsorption

Der Einfluß der (Aryl)ethinylierung, Arylethenylierung und Arylierung der Endgruppen von Cyaninen auf die Lichtabsorption soll im Folgenden untersucht werden. Zunächst werden die Auswirkungen der (Aryl)ethinylierung des Indocyanins **24a** auf die längstwellige UV/Vis-Bande studiert. Die Einführung von einem bzw. zwei Ethinylsubstituenten in die konjugationsfähige 5-Position der Indocyanin-Stammverbindung **24a** (Abb. 37) ruft eine Bathochromie von 6 nm (**85**) bzw. 8 nm (**84**) bei gleichzeitiger Hyperchromie von 5 800 bzw. 4 900 l·mol⁻¹·cm⁻¹ hervor (Diagr. 7 und Tab. 36). Dieser Effekt wird noch verstärkt, wenn die Dreifachbindung(en) der Cyanine **85** und **84** Phenylringe tragen (**132**^[56] und **63a** in Abb. 37).

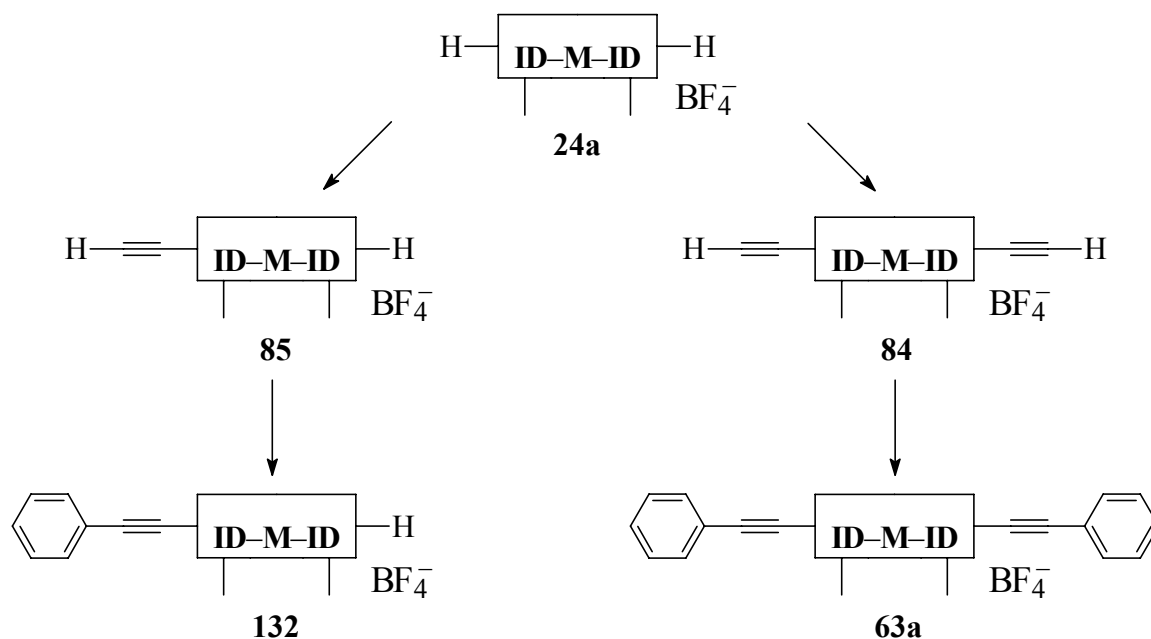
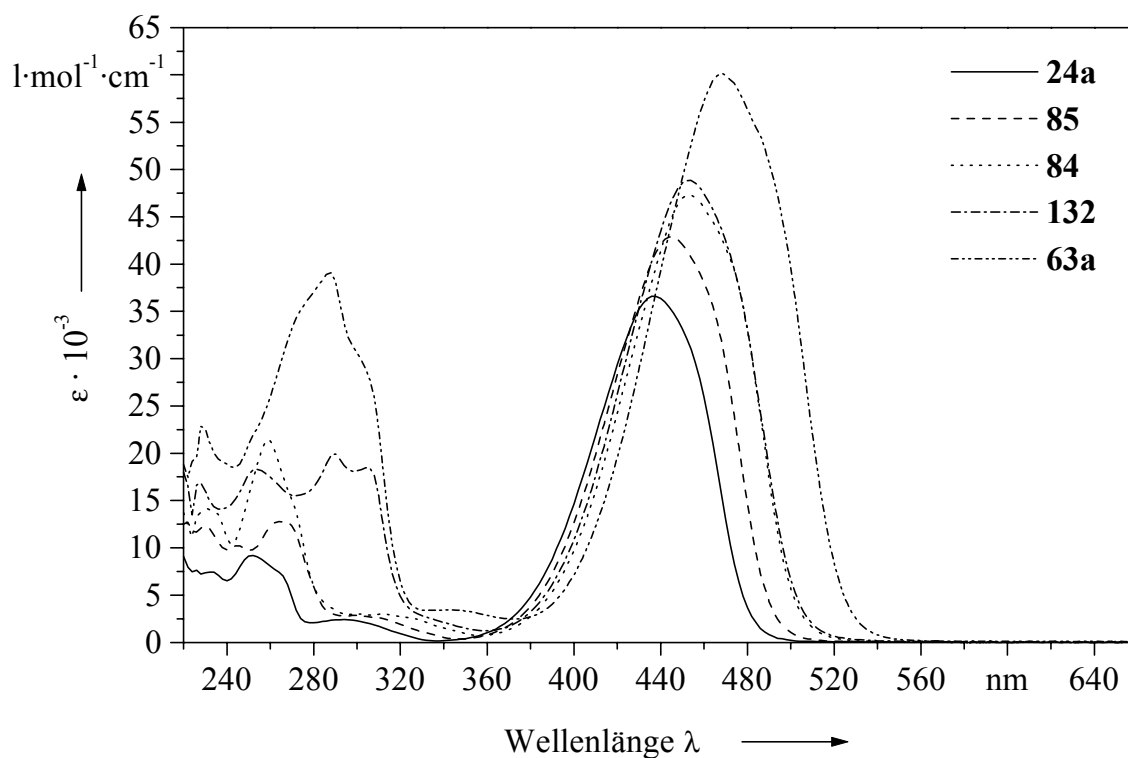


Abb. 37: Vereinfachtes Schema zur (Aryl)ethinylierung des Indocyanins **24a** in Kastenkurzschriftweise.

Die Absorptionsmaxima der Indocyanine **132**^[56] und **63a** sind ebenfalls in Diagr. 7 und in Tab. 36 wiedergegeben. Zusätzlich erlaubt Tab. 36 einen Vergleich zwischen gemessenen berechneten längstwelligen Absorptionsmaxima der Cyanine **24a**, **85**, **84**, **132** und **63a**.



Diagr. 7: Absorptionsspektren des Indocyanins **24a** und seiner (aryl)ethinylierten Derivate **85**, **84**, **132** und **63a** in CH_2Cl_2 .

Aus Diagr. 7 entnimmt man, daß durch (Aryl)ethinylierung auch die Intensität des kurzwelligen Absorptionsmaximums um die 280–300 nm zunimmt. Der mehrchromophore Charakter dieser Cyanine soll am Ende dieses Kapitels genauer betrachtet werden.

Tab. 36: Gemessene (CH_2Cl_2) und berechnete Absorptionsmaxima λ_{max} und gemessene Extinktionskoeffizienten ϵ_{max} der Stammverbindung **24a** und ihrer (Aryl)ethinyl-Derivate **85**, **84**, **132**^[56] und **63a** (Abb. 37). Substituentenbedingte Änderungen $\Delta \lambda_{\text{max}}$ und $\Delta \epsilon_{\text{max}}$.

Indocyanin	λ_{max} [nm]	$\Delta \lambda_{\text{max}}$ [nm]	ϵ_{max} [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	$\Delta \epsilon_{\text{max}}$ [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	λ_{max} (PPP) [nm]	λ_{max} (CI, AM1) [nm]
24a	438	—	36 600	—	452	445
85	444	6	42 900	6 300	458	443
84	452	14	47 300	10 700	465	456
132	454	16	48 600	12 000	462	430
63a	468	30	60 100	23 500	467	429

Die CI-Methode ist nicht geeignet, die Absorptionseigenschaften der durch größere π -Systeme substituierten Cyanine vorauszusagen. Die Methode "erkennt" offenbar nicht den Cyaninchromophor in solchen Multichromophor-Systemen, sondern wahrscheinlich die Seitengruppen, z.B. in **63a** die Tolaneinheiten, als Chromophor. Dieser Befund wird durch die umfassende Betrachtung von Absorptionseigenschaften weiterer endgruppensubstituierter Indo-, Indocarbo- und Indodicarbocyanine bestätigt (s. folgender Abschnitt).

Nicht nur Ethinyl-, sondern auch Styryl- und heterozyklische Substituenten in den Cyaninendgruppen beeinflussen zum Teil das Absorptionsverhalten von Indo-, Indocarbo- und Indodicarbocyaninen prägnant. So hängt beispielsweise die Größe der Bathochromie bei den Indo-, Indocarbo- und Indodicarbocyanin-Stammverbindungen **24a**, **29a** und **33a** stark von der Donorwirkung des angeknüpften Substituenten ab. Der Chromophor der Stammverbindung **24a** "erkennt" sogar den Unterschied von elektronenreichen und -armen Heterozyklen. Die Absorptionsmaxima ausgewählter endgruppensubstituierter Indo-, Indocarbo- und Indodicarbocyanine sind in den Tab. 37 und 38 zusammengestellt. Die zugehörigen Strukturformeln in "Kastenkurzschreibweise" enthält Abb. 37. Die UV/Vis-Spektren von jeweils vier mit gleichartig endgruppensubstituierten Indo-, Indocarbo- und

Indodicarbocyaninen inklusive ihrer Stammverbindungen sind in den Diagr. 8, 9 und 10 dargestellt, um Substituenteneffekte deutlich zu machen. Die Tab. 37 und 38 erlauben einen Vergleich von experimentellen mit den nach der PPP- und CI-Methode berechneten Absorptionsmaxima. Die nach der CI-Methode berechneten Werte geben den Trend der experimentell festzustellenden bathochromen Verschiebungen der Absorptionsmaxima nicht wieder und sind sogar gegenläufig. Diese Methode ist für solche Systeme unbrauchbar. Das PPP-Verfahren liefert zwar für diese endgruppensubstituierten Indo-, Indocarbo- und Indodicarbocyanine zu kleine Zahlenwerte für die längstwelligen Absorptionsmaxima, gibt aber den elektronischen Einfluß der Endgruppensubstituenten auf die Lage der Farbbanden richtig wieder.

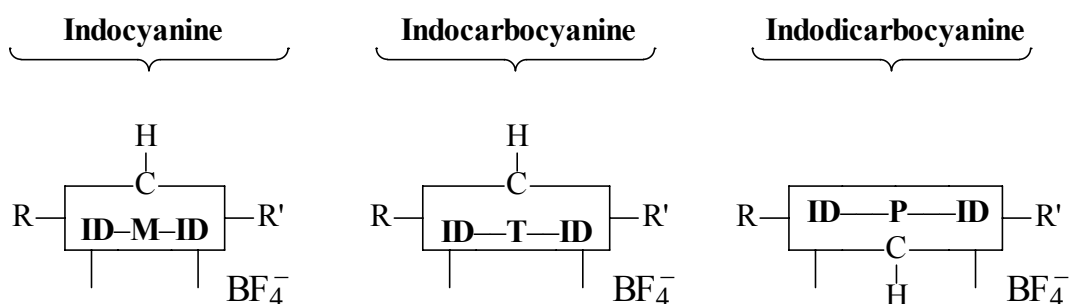
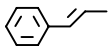
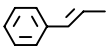

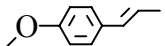
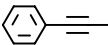
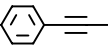
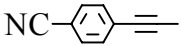
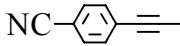
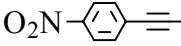
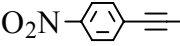
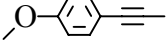
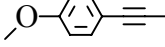
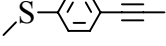
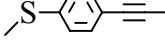
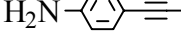
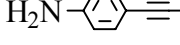
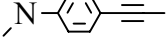
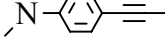
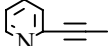
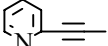
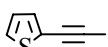
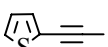
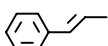
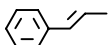
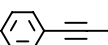
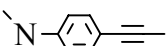







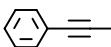
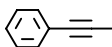
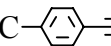
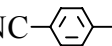
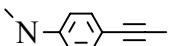
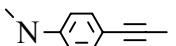



Abb. 38: "Kastenstrukturformeln" der in den Tab. 37 und 38 aufgelisteten endgruppensubstituierten Indo-, Indocarbo- und Indodicarbocyanine.

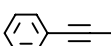
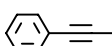
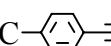
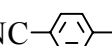
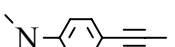
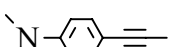


Tab. 37: Experimentelle und berechnete Absorptionsmaxima λ_{\max} und gemessene Extinktionskoeffizienten ϵ_{\max} der Indocyanin-Stammverbindung **24a** und von deren endgruppensubstituierten Derivaten.

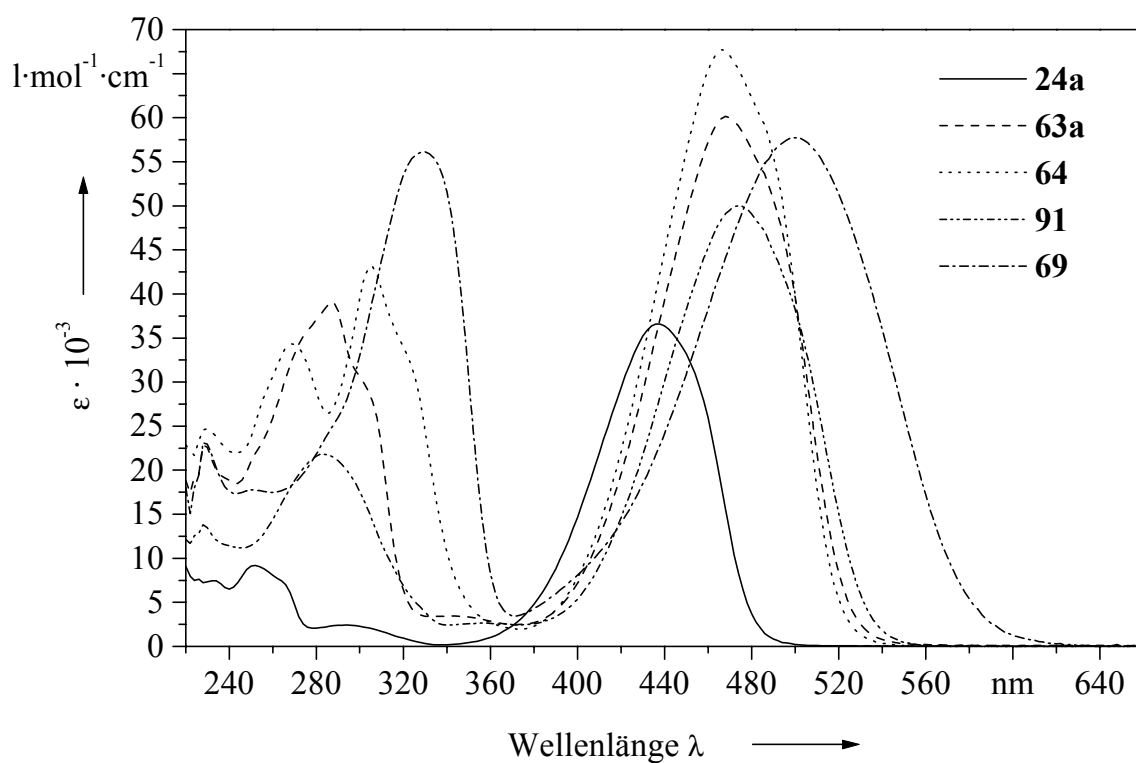
Indo- cyanin	R	R'	λ_{\max} (CH ₂ Cl ₂) [nm]	ϵ_{\max} (CH ₂ Cl ₂) [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	λ_{\max} (PPP) [nm]	λ_{\max} (Cl, AM1) [nm]
24a	H–	H–	438	36 600	452	445
59a			482	55 500	471	428
60			492	59 200	— ^{*)}	417
63a			468	60 100	467	429
64			466	67 700	470	424
65			468	73 500	466	433
66			476	60 000	— ^{*)}	416
67			476	64 400	466	398
68			486	57 500	474	412
69			500	57 700	474	414
70			464	63 100	468	432
71			474	61 400	476	435
61		Br	464	50 700	472	415
78			474	56 600	466	416
77		Br	476	45 700	482	449
90			458	51 800	445	434
91			474	50 000	470	460
92		H–	456	43 100	465	450

^{*)} Mit den gewählten Parametern ist keine Berechnung möglich.

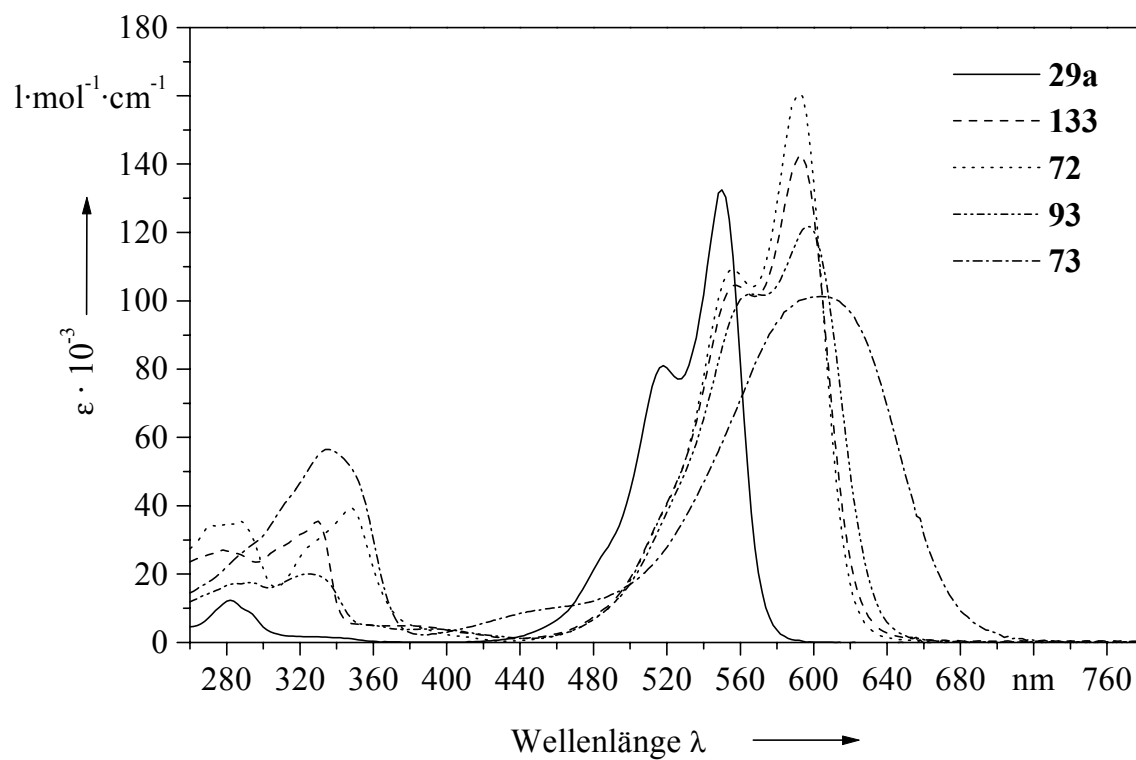
Tab. 38: Gemessene und berechnete Absorptionsmaxima λ_{\max} sowie experimentell bestimmte Extinktionskoeffizienten ϵ_{\max} der Indocarbo- und Indodicarbocyanin-Stammverbindungen **29a** und **33a** und von deren endgruppensubstituierten Derivaten.

Indocarbo- cyanin	R	R'	λ_{\max} (CH ₂ Cl ₂) [nm]	ϵ_{\max} (CH ₂ Cl ₂) [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	λ_{\max} (PPP) [nm]	λ_{\max} (CI, AM1) [nm]
29a	H–	H–	550	132 400	499	467
133 ^[56]			592	137 100	518	464
72	NC– 	NC– 	592	160 700	515	461
73			604	101 300	523	464
93			596	121 800	513	485
94		H–	572	115 400	508	478

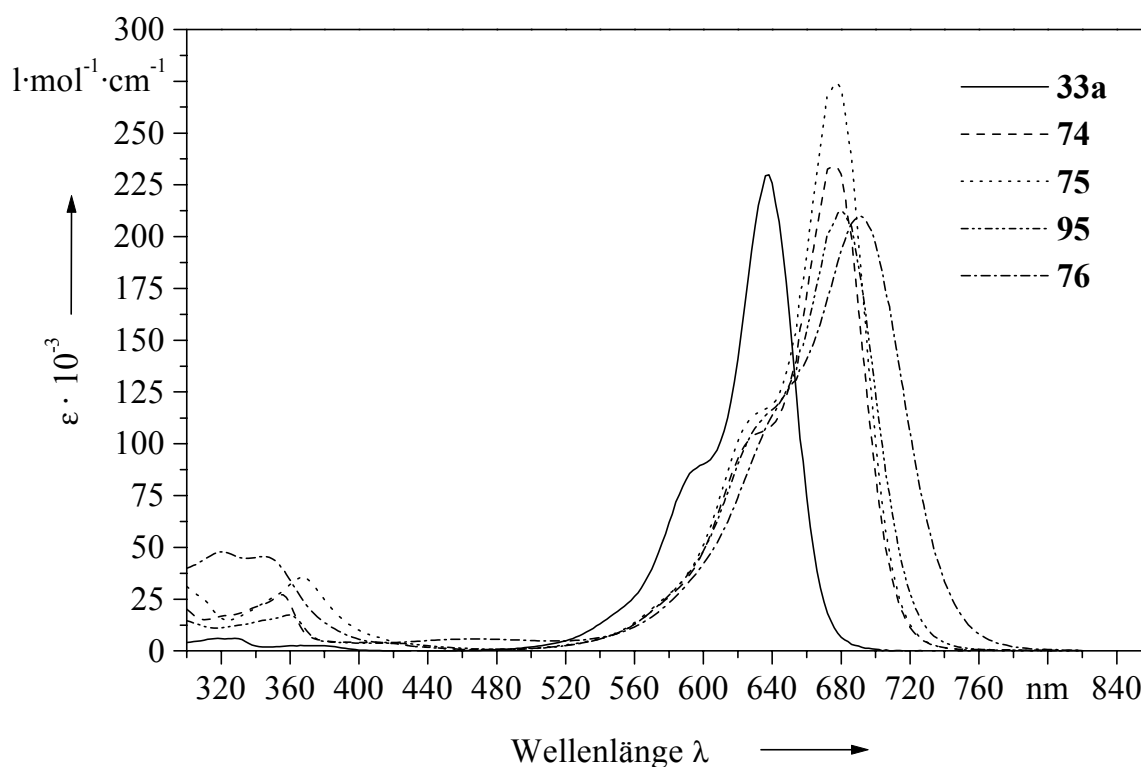
Indodicarbo- cyanin	R	R'	λ_{\max} (MeOH) [nm]	ϵ_{\max} (MeOH) [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	λ_{\max} (PPP) [nm]	λ_{\max} (CI, AM1) [nm]
33a	H–	H–	638	230 000	580	516
74			676	234 200	595	505
75	NC– 	NC– 	678	274 100	594	504
76			692	209 800	604	510
95			680	212 700	610	529



Diagr. 8: Absorptionsspektren der Indocyanine **24a**, **63**, **64**, **91**, **69** (vgl. Tab. 37).



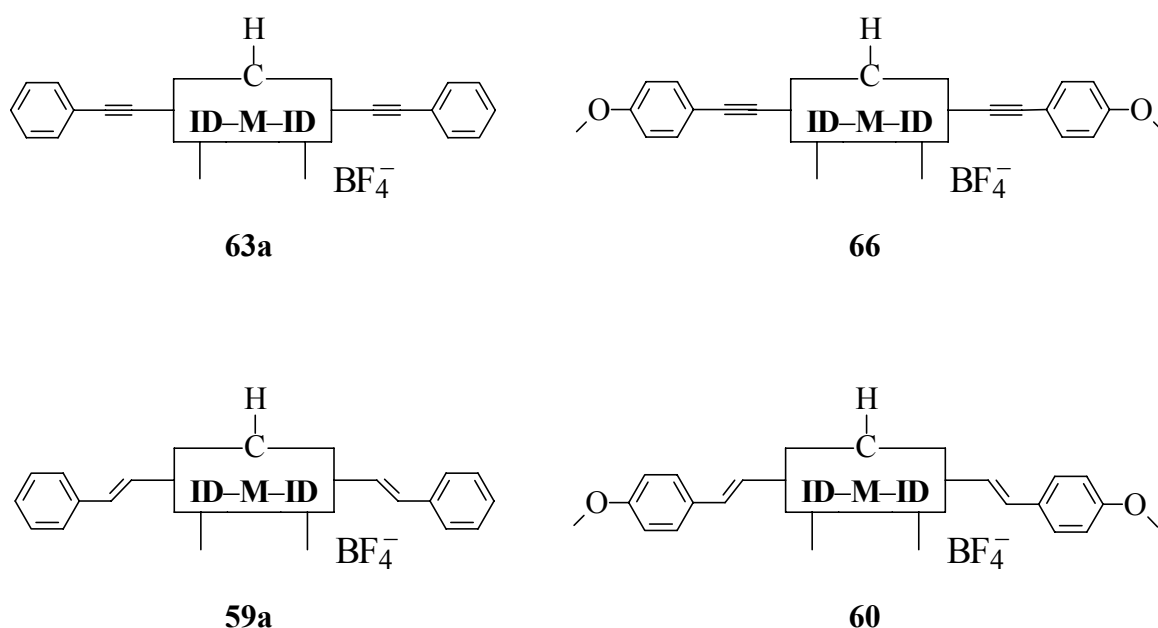
Diagr. 9: Absorptionsspektren der Indocarbocyanine **29a**, **133**, **72**, **93**, **73** (vgl. Tab. 38).



Diagr. 10: Absorptionsspektren der Indodicarbocyanine **33a**, **74**, **75**, **95**, **76** (vgl. Tab. 38).

Aus den Diagr. 8, 9 und 10 ist sehr gut zu erkennen, daß der Substituenteneinfluß in den Cyaninen unterschiedlicher Kettenlänge gleichartig ist (s.a. Tab. 37 und 38). Die Einführung von zwei reinen Phenylethinyleinheiten in die Endgruppen der Cyanin-Stammverbindungen **24a**, **29a** und **33a** unter Bildung der Derivate **63a**, **133**^[56] bzw. **74** verschiebt die Absorptionsmaxima bathochrom um 30, 42 bzw. 38 nm bei gleichzeitiger Erhöhung des Extinktionskoeffizienten um 23 500, 4 700 bzw. 4 200 l·mol⁻¹·cm⁻¹. Die zusätzliche formale Einführung einer *para*-ständigen Cyanogruppe in den Phenylsubstituenten hat auf die Lage des Absorptionsmaximums praktisch keine Auswirkung, führt aber zu einer weiteren Erhöhung des Extinktionskoeffizienten um 7 600 (**64**), 23 600 (**72**) bzw. 39 900 l·mol⁻¹·cm⁻¹ (**75**). Das Anbringen einer *N,N*-Dimethylaminogruppe an die Phenylethynylgruppen, d. h. der Übergang zu **69**, **73** und **76**, ruft im Vergleich zu den Phenylethynylderivaten **63a**, **133**^[56] bzw. **74** Rotverschiebungen um 32, 12 bzw. 16 nm mit Erniedrigungen der Extinktionskoeffizienten um 2 400, 35 800 bzw. 24 400 l·mol⁻¹·cm⁻¹ hervor. Werden in die 5,5'-Positionen der Cyanine über ihre 2-Position Thienylreste eingeführt, d. h. beim Übergang zu **91**, **93** bzw. **95**, so werden ebenfalls Rotverschiebungen von 36, 46 bzw.

42 nm beobachtet. Beim Indocyanin **91** nimmt der Extinktionskoeffizient um $13\,400\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ zu, während das Indocarbocyanin **93** und das Indodicarbocyanin **95** eine Abnahme des Extinktionskoeffizienten um $10\,600$ bzw. $17\,300\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ zeigen. An den arylethinylierten Indocyaninen **63a**, **66** und den korrespondierenden Styryl-Derivaten **59a**, **60** (vgl. Tab. 37) kann man die unterschiedliche Transmission elektronischer Effekte über eine C–C-Dreifach und eine C–C-Doppelbindung untersuchen.



Die Styryl-Cyanine **59a** und **60** zeigen gegenüber denen mit Phenylethynylresten (**63a**, **66**) jeweils das längerwellige Absorptionsmaximum. Für die größere Donorwirkung der Styrylreste ist vermutlich das bessere Konjugationsvermögen der Doppelbindung verantwortlich. Die Endgruppensubstituenten beeinflussen also konjugativ die Cyaninchromophore.

Arylethynyl- und Thienylreste bewirken eine Verbreiterung der längstwelligen Absorptionsbanden der Cyanine. Diese hängt offenbar von der Donatorstärke des in die Endgruppen eingeführten π -Substituenten ab (vgl. Diagr. 8, 9 und 10).

Durch die Einführung von π -Substituenten in die Endgruppen der Cyanin-Stammverbindungen **24a**, **29a** und **33a** erscheinen Nebenabsorptionsmaxima bei allen drei Derivaten im Bereich von 260–340 nm (vgl. Diagr. 8, 9 und 10). Erwartungsgemäß ist die

Lichtabsorption des Cyaninchromophors mit zunehmender Kettenlänge stärker ausgeprägt als die der neu entstandenen Chromophore. Die Intensitäten und Wellenlängen dieser kurzwelligen Absorptionsmaxima nehmen am Beispiel der drei arylethynylsubstituierten Indocyanine **63a**, **64** und **69** in der Reihenfolge Phenylethynyl-, *p*-Cyano-phenylethynyl- und *p*-Dimethylamino-phenylethynyl-Substituenten zu (vgl. Diagr. 8). Damit wird der Einfluß von Länge und Donatorstärke des an die Endgruppen eingeführten π -Substituenten deutlich. Es bilden sich Teilchromophore aus. Beim Übergang von **64** zu **69** mit gleichen Teilchromophorlängen absorbiert der Teilchromophor mit dem starken Donator *N,N*-Dimethylamino in **69** bei der größten Wellenlänge und am intensivsten. Gleichzeitig nimmt bei diesem Cyanin die Intensität der längstwelligen Absorption ab. In Tab. 39 sind die Absorptionsdaten der Nebenmaxima und der längstwelligen Absorptionsmaxima für die Indocyanine **63a**, **64** und **69** zusammengestellt. Die Teilchromophore und die daraus resultierenden trichromophoren Systeme werden am Beispiel des Kations von **69** in Abb. 39 angegeben.

Tab. 39: Gemessene Neben- und Hauptmaxima λ_{neb} , λ_{max} und zugehörige Extinktionskoeffizienten ϵ_{neb} , ϵ_{max} der Indocyanin-Derivate **63a**, **64** und **69**.

Indocyanin	Nebenmaxima		Hauptmaxima	
	λ_{neb}	ϵ_{neb}	λ_{max}	ϵ_{max}
	[nm]	[l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	[nm]	[l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
63a	288	42 400	468	60 100
64	306	47 300	466	67 700
69	330	56 100	500	57 700

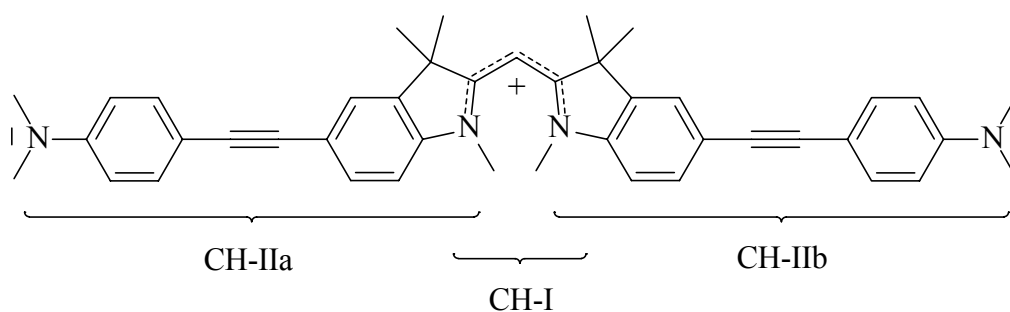


Abb. 39: Vorgeschlagene Teilchromophore CH-II und der Cyaninchromophor CH-I im Kation von **69** zur Ausbildung eines trichromophoren Systems.

Das *p*-Dimethylamino-phenylethynyl-Indocyanin **69** zeigt bei der Lichtabsorption ein Nebenmaximum bei 330 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von 56 100 l·mol⁻¹·cm⁻¹. Die Intensität der kurzwelligen Absorption ist damit annähernd so groß wie die des längstwelligen Absorptionsmaximums bei 500 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 57\,700 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, Tab. 37).

4.5.4. Das Absorptionsverhalten *meso*- π -substituierter Indodicarbocyanine

π -Substituenten in den Cyaninendgruppen haben, wie das vorherige Kapitel zeigte, beträchtliche Auswirkungen auf die Lichtabsorption der Indodicarbocyanin-Stammverbindung **33a**. Zu untersuchen ist im Folgenden der Einfluß von π -Substituenten in der *meso*-Position auf die Lichtabsorption der Indodicarbocyanin-Stammverbindung **33a**. In Abb. 40 ist die allgemeine Struktur der untersuchten Indodicarbocyanine gegeben. In Tab. 40 sind der *meso*- π -Substituent R aus Abb. 40, die experimentell ermittelten Absorptionsdaten der entsprechenden Indodicarbocyanine **96–101** sowie ihrer Stammverbindung **33a** und die berechneten längstwelligen Absorptionsmaxima zusammengestellt.

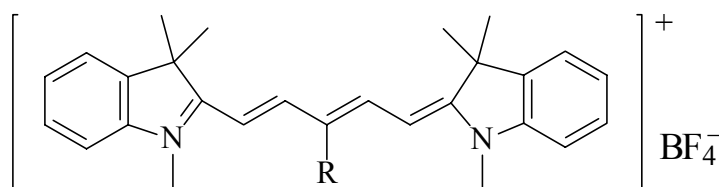
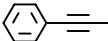

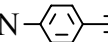
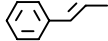




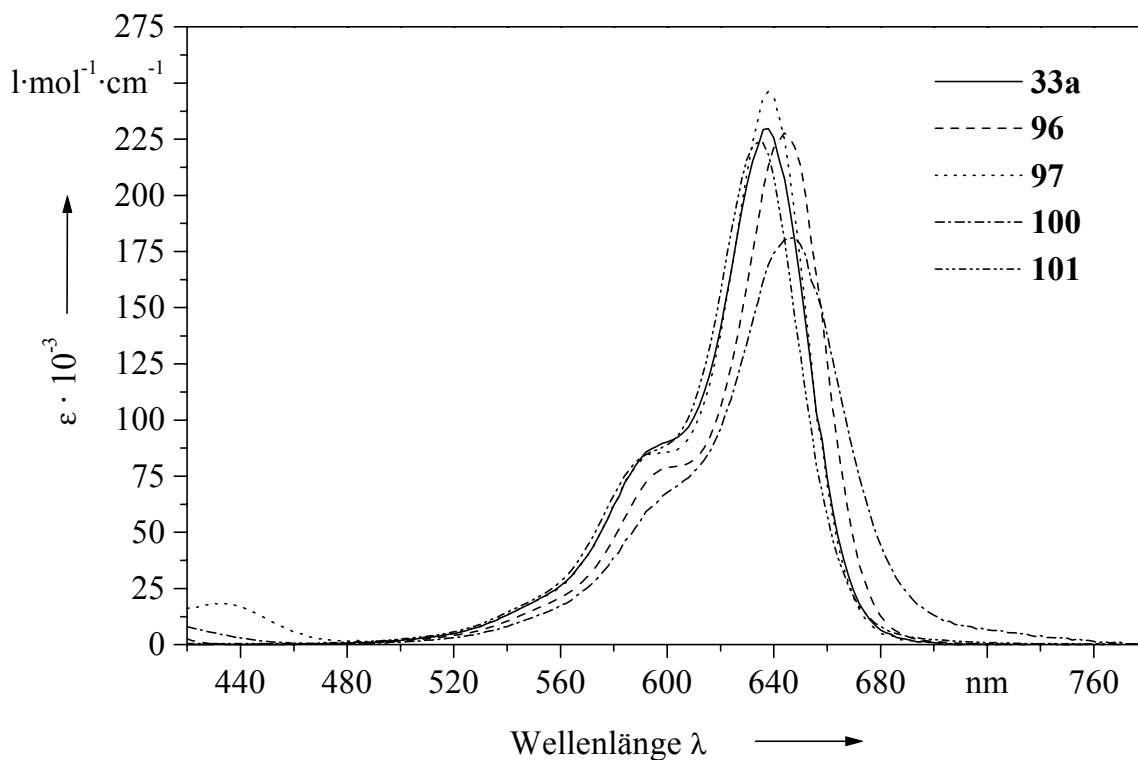
Abb. 40: Struktur der Indodicarbocyanine mit *meso*- π -Substituenten R, deren UV/Vis-Daten in Tab. 40 aufgelistet und deren UV/Vis-Spektren in Diagr. 11 präsentiert werden.

Bei Auswertung der Absorptionscharakteristika der mit *meso*- π -Substituenten R versehenen Indodicarbocyanine **96–101** läßt sich feststellen (vgl. Tab. 40 und Diagr. 11), daß diese Substituenten R in der *meso*-Position der Indodicarbocyanin-Stammverbindung **33a** kaum einen Einfluß auf die Lage des längstwelligen Absorptionsmaximums ausüben. Der Einfluß auf die Lage der längstwelligen Absorptionsmaxima der Indodicarbocyanine ist bei gleichen π -Substituenten in den Endgruppen größer als in der *meso*-Position (vgl. Diagr. 10, 11).

Tab. 40: Experimentelle und berechnete Absorptionsmaxima λ_{\max} sowie gemessene Extinktionskoeffizienten ϵ_{\max} der Indodicarbocyanin-Stammverbindung **33a** und von deren *meso*- π -substituierten Derivaten.

Indodicarbo- cyanin	R	λ_{\max} (MeOH) [nm]	ϵ_{\max} (MeOH) [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	λ_{\max} (PPP) [nm]	λ_{\max} (CI, AM1) [nm]
33a	H–	638	230 000	580	516
96		644	227 800	589	537
97	NC– 	638	246 300	586	524
98	O ₂ N– 	638	234 800	— ^{*)}	513
99		644	199 900	589	546
100		648	181 100	598	562
101		634	223 600	603	475

^{*)} Mit den gewählten Parametern ist keine Berechnung möglich.



Diagr. 11: Absorptionsspektren der Indodicarbocyanine **33a**, **96**, **97**, **100** und **101** in MeOH. Bezüglich der Strukturen siehe auch Tab. 40.

Dieser Einfluß von endgruppen- und *meso*-ständigen π -Substituenten auf die Lichtabsorption des geschlossenkettigen Pentamethinchromophors kann an den Cyaninpaaren **74/96**, **75/97** und **95/101** untersucht werden. Gegenüber der Indodicarbocyanin-Stammverbindung **33a** absorbiert das in den Endgruppen phenylethinylierte Indodicarbocyanin **74** um 38 nm und das in der *meso*-Position phenylethinylierte Indodicarbocyanin **96** nur um 6 nm längerwellig. Für das Cyaninpaar der *p*-Cyano-phenylethinylierten Indodicarbocyanine **75/97** ergeben sich Verschiebungen des längstwelligen Absorptionsmaximums um 40 nm bathochrom bzw. Null nm und für das Cyaninpaar der 2-thienylierten Indodicarbocyanine **95/101** Verschiebungen um 42 nm bathochrom bzw. 4 nm hypsochrom. Der erheblich größere Einfluß der Endgruppen- π -Substituenten auf die Lage der längstwelligen Absorptionsmaxima ist vermutlich auf die möglichen konjugativen Wechselwirkungen dieser Substituenten mit dem Cyaninchromophor zurückzuführen, die in der *meso*-Position ausgeschlossen ist.

Wie unter Kapitel 4.5. kurz beschrieben, führt nach dem Kuhnschen^[147–149] Elektronengasmodell oder anderen Modellvorstellungen, wie die HMO-Methode^[148] die Einführung eines elektronegativeren Elements als Kohlenstoff je nach Kettenposition zu Batho- oder Hypsochromie. Die Einführung eines elektropositiveren Elements als Kohlenstoff würde vertauschte Effekte hervorrufen. Nicht nur die Substitution der Chromophorkohlenstoffe durch andere Elemente führt zu solchen Farbverschiebungen, sondern auch Substitutionen an diesen Kohlenstoffen rufen Farbverschiebungen hervor, die den Farbgeln^[149] entsprechen. Solche Substituenteneinflüsse auf die längstwelligen Absorptionsmaxima von Cyaninen wurden u.a. von REICHARDT und HALBRITTER^[82] an *meso*-substituierten geschlossenkettigen Pentamethin-Cyaninen untersucht.

Die *meso*-Position der Indodicarbocyanin-Stammverbindung **33a** ist eine elektronenreiche Position in der Cyaninkette. Nach den Modellvorstellungen^[147, 148] sollte die Einführung von Donatoren an den *meso*-Kohlenstoff infolge einer Destabilisierung des HOMO zu einer Rotverschiebung, die Einführung von Akzeptoren infolge einer Stabilisierung des HOMO hingegen zu einer Blauverschiebung der Lichtabsorption führen. In beiden Fällen hat die Substitution keinen Einfluß auf das LUMO, weil z.B. nach der HMO-Methode das Molekülorbital des LUMO (ϕ_6) an der Stelle der Substitution, der *meso*-Position, den Wert

Null besitzt^[148]. Eine Verschiebung der Lichtabsorption durch *meso*-Substituenten im Indodicarbocyanin **33a** ist somit unabhängig vom LUMO und wird nur von einer Beeinflussung des HOMO bestimmt.

Infolge der schwach elektronenliefernden Substituenten in **96**, **99** und **100** ist eine leichte Rotverschiebung der Lichtabsorption gegenüber der Stammverbindung **33a** um 6, 6 bzw. 10 nm zu beobachten. Die Intensität der Lichtabsorption liegt beim *meso*-phenylethinylierten Indodicarbocyanin **96** aufgrund einer vernachlässigbaren sterischen Beeinflussung des Chromophors (vgl. Kapitel 4.3.3., Abb. 26) in der Größenordnung der Stammverbindung **33a**. Bei den *meso*-Styryl-Derivaten **99** und **100** ist eine Verminderung des Extinktionskoeffizienten gegenüber der Stammverbindung **33a** um 30 100 bzw. 48 900 l·mol⁻¹·cm⁻¹ zu beobachten. Nach Berechnungen (MOPAC, AM1) führen die eingeführten Styrylsubstituenten zu einer leichten Verdrillung des Cyaninchromophors (vgl. Abb. 30, **99**) und bewirken damit eine schlechtere Konjugation entlang des Chromophors. Dieser Effekt kann für die Erniedrigung der Extinktionskoeffizienten in **99** und **100** verantwortlich gemacht werden.

Die akzeptorsubstituierten Indodicarbocyanine **97** und **98** zeigen keine Verschiebungen der längstwelligsten Absorptionsmaxima und jeweils schwache Erhöhungen der Extinktionskoeffizienten gegenüber der Stammverbindung **33a**. Die Cyano- und Nitro-Akzeptorgruppen heben den schwach elektronenliefernden Charakter des Phenylethinylnsubstituenten in **96** wieder auf.

4.5.5. Das Absorptionsverhalten dimerer Cyanine

Sowohl jeweils zwei Indo-, Indocarbo- und Indodicarbocyanine wurden über π -Brücken miteinander verknüpft. Als Brücken dienen 1,4-Diethinylbenzol- und über die 2,5-Positionen angebundenes Thiophen. Ein direkter Vergleich der Absorptionseigenschaften dieser homologen dimeren Cyanine ist somit möglich. Zudem wurden Dimere durch Verknüpfung zweier Indocyanine über 1,3-Diethinylbenzol und über 1,1'-Diethinyl-4,4'-biphenyl als π -Brücken hergestellt. Aus systematischen Gründen wurden ferner ein Dimer aus zwei Indothiacyaninen synthetisiert und ein weiteres Dimer, das aus zwei Indodicarbocyaninen gebildet wird, die über ihre *meso*-Positionen verbrückt sind.

In Abb. 41 sind die Strukturformeln der hergestellten Dimere in "Kastenkurzschreibweise" angegeben. In Tab. 41 erfolgt eine Zusammenstellung der experimentell bestimmten UV/Vis-Daten und - soweit vorhanden - der berechneten längstwelligen Absorptionsmaxima. Wegen der Molekülgröße ist teilweise keine Berechnung möglich (s.a. Kapitel 4.1.).

Aus den in Tab. 41 zusammengestellten experimentell bestimmten Absorptionsmaxima der Dimeren sind eindeutige Tendenzen im Hinblick auf Struktur-Eigenschaftsbeziehungen erkennbar. Alle Endgruppendifimere mit konjugationsfähigen π -Brücken zeigen eine Rotverschiebung im Vergleich zur jeweiligen monomeren Stammverbindung. Diese Bathochromie ist bei den Dimeren **115**, **116**, **119** und **120** mit Thienylbrücke stärker ausgeprägt als bei denen mit "Tolanbrücke" (**106**, **107**, **109**, **112**, **113**). Die längstwellige Absorptionsbande ist für die thienylverbrückten endgruppendifimeren Cyanine **115**, **116**, **119** und **120** in bezug auf die Monomeren **24a**, **24b**, **29a** bzw. **33a** um 42 bis 54 nm ins Rote verschoben, die der vergleichbaren tolanverbrückten endgruppendifimeren Cyanine **106**, **107**, **112** und **113** nur um 24 bis 28 nm. Der Einfluß der π -Brücken auf die Intensität der Farbbande ist gegenläufig: Die Dimeren mit "Tolanbrücke" weisen höhere Extinktionskoeffizienten als die Thienylverbrückten auf.

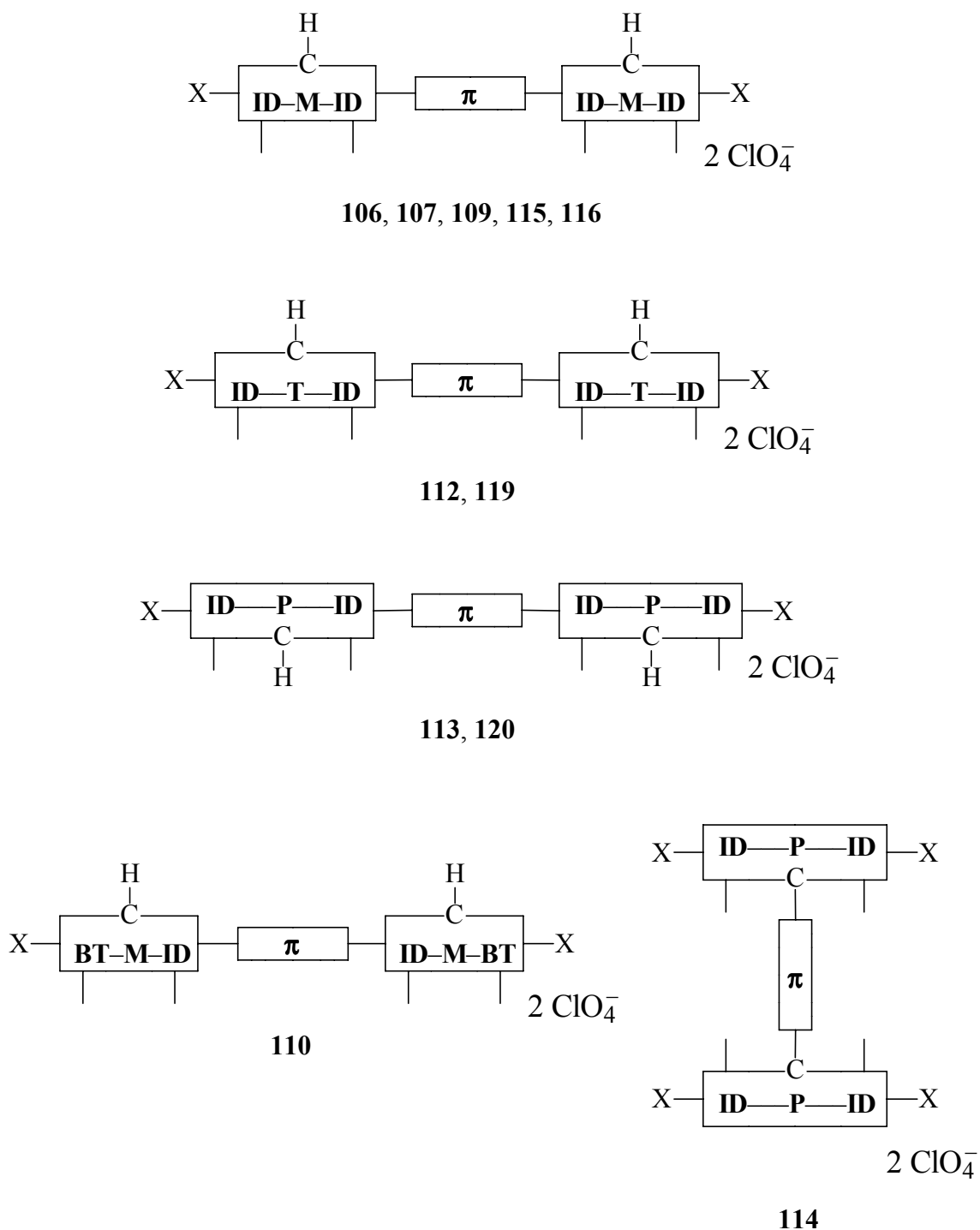
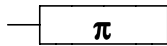
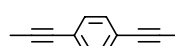
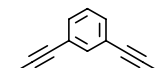

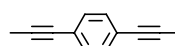
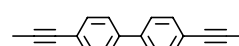

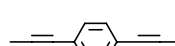
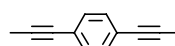

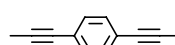
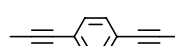



Abb. 41: Die π -substituierten endgruppenverbrückten dimeren Indo- (**106**, **107**, **109**, **115**, **116**), Indocarbo- (**112**, **119**) und Indodicarbocyanine (**113**, **120**) sowie das dimere Indothiacyanin (**110**) und das kettenverbrückte dimere Indodicarbocyanin (**114**) in Kastenkurzschreibweise, die in Tab. 41 aufgeführt werden.

Tab. 41: Experimentelle und berechnete Absorptionsmaxima λ_{\max} und gemessene Extinktionskoeffizienten ϵ_{\max} der dimeren Cyanine aus Abb. 41 und deren monomeren Stammverbindungen.

Indo(thia)-cyanin	 - X	λ_{\max} (CH ₂ Cl ₂) [nm]	ϵ_{\max} (CH ₂ Cl ₂) [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	λ_{\max} (PPP) [nm]	λ_{\max} (CI, AM1) [nm]	
Monomer 24a		438	36 600	452	445	
106		H	462	112 000	468	431
108		H	454	97 800	449	427
115		H	480	94 600	499	446
Monomer 24b		440	38 500	454	450	
107		Cl	466	115 700	461	417
109		Cl	464	116 900	— ^{*)}	374
116		Cl	486	90 700	493	434
Monomer 25		438	51 500	428	456	
110		H	464	131 400	436	435

Indocarbocyanin	X	λ_{\max} (CH ₂ Cl ₂) [nm]	ϵ_{\max} (CH ₂ Cl ₂) [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	λ_{\max} (PPP) [nm]	λ_{\max} (CI, AM1) [nm]	
Monomer 29a		550	132 400	499	467	
112		H	578	265 200	506	466
119		H	598	193 200	537	487

Indodicarbocyanin	X	λ_{\max} (MeOH) [nm]	ϵ_{\max} (MeOH) [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	λ_{\max} (PPP) [nm]	λ_{\max} (CI, AM1) [nm]	
Monomer 33a		638	230 000	580	516	
113		H	666	494 100	— ^{*)}	532
114		H	638	349 200	— ^{*)}	534
120		H	692	314 000	620	527

^{*)} Aufgrund der Molekülgröße ist keine Berechnung möglich.

Während bei den endgruppendifimeren Indocyaninen **106**, **107**, **109**, **115** und **116** und dem Indothiacyanin **110** mit konjugationsfähigen π -Brücken die Extinktionskoeffizienten größer sind als die Summen der jeweiligen monomeren Stammverbindungen **24a**, **24b** und **25**, trifft dies nur für die tolanverbrückten Endgruppendifimere der Indocarbo- und Indodicarbocyanine **112** bzw. **113** zu. Das dimere kettenverbrückte Indodicarbocyanin **114** zeigt - ähnlich wie die *meso*-arylethinylierten Indodicarbocyanine (vgl. Kapitel 4.5.4.) - keine Verschiebung in der längstwelligsten Absorptionsbande im Vergleich zur monomeren Stammverbindung **33a**. Der Extinktionskoeffizient nimmt mit $349\,200\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ einen Wert an, der um $110\,800\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ niedriger liegt als die Summe der zwei Stammverbindungen **33a** ($\Sigma = 460\,000\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Die genaue Analyse der experimentell bestimmten Absorptionsdaten von endgruppendifimeren Indocyaninen ergibt, daß die einzelnen monomeren Einheiten über die konjugationsfähigen π -Brücken miteinander wechselwirken. Um diesen Befund zu bestätigen, habe ich zusätzlich das nicht konjugationsfähige dimere Indocyanin **108** synthetisiert und untersucht. Wie erwartet unterscheidet es sich in seinen Absorptionseigenschaften von dem entsprechenden konjugationsfähigen Dimer **106** (vgl. Tab. 41). Durch formale Zerlegung einiger Dimere in ihre Einzelchromophore und anschließendem Vergleich ihrer Absorptionseigenschaften mit denen des Gesamtchromophors kann dieser Dimereneffekt genauer beschrieben werden. Für die vier Dimere **106**, **108**, **115** und **119** konnten die entsprechenden Teilchromophore synthetisiert werden oder standen bereits zur Verfügung. In Abb. 42 werden die Teilchromophore in diesen Dimerkationen vorgestellt. Die UV/Vis-Daten der Teil- und Gesamtchromophore sind in Tab. 42 zusammengestellt. Die Diagr. 12, 13 und 14 zeigen die Absorptionsspektren der in Tab. 42 jeweils verglichenen Monomere und Dimere. Diagr. 14 enthält zusätzlich zum dimeren Indocarbo- und Indodicarbocyanin **119** mit Thienylbrücke und den entsprechenden Teilchromophoren **29a** und **94** das dimere Indocarbo- und Indodicarbocyanin **112** mit "Tolanbrücke". Die Absorptionsspektren der Indodicarbocyanin-Stammverbindung **33a** und der drei Dimeren **113**, **114** und **120** sind in Diagr. 15 abgebildet.

Beim Vergleich der experimentell bestimmten mit den nach dem PPP-Verfahren bzw. der CI-Methode berechneten längstwelligsten Absorptionsmaxima ist wiederum festzustellen, daß das PPP-Verfahren zumindest den Einfluß der Strukturvariationen auf die längstwellige Absorptionsbande qualitativ richtig wiedergibt. Die CI-Methode versagt hier.

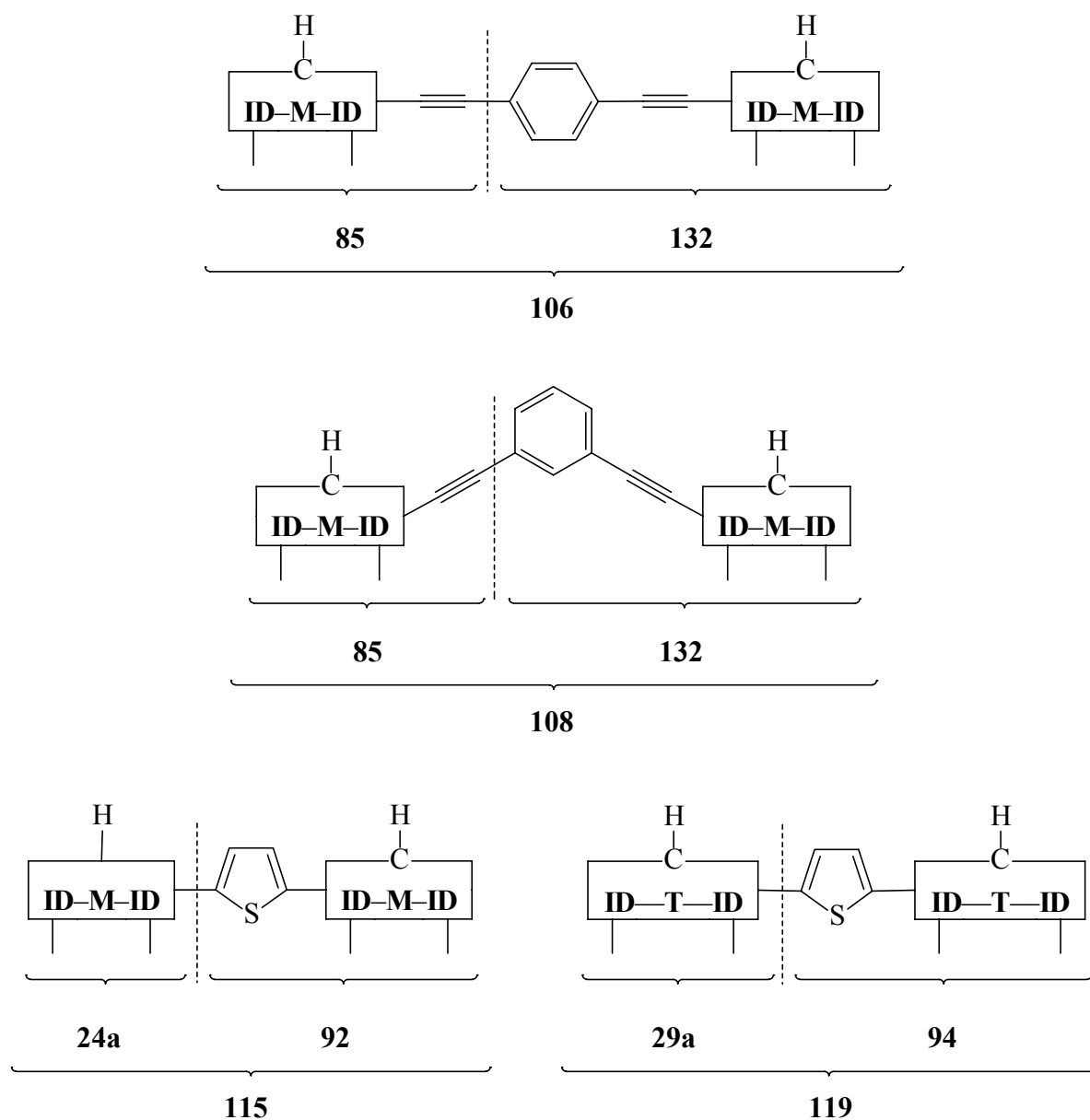
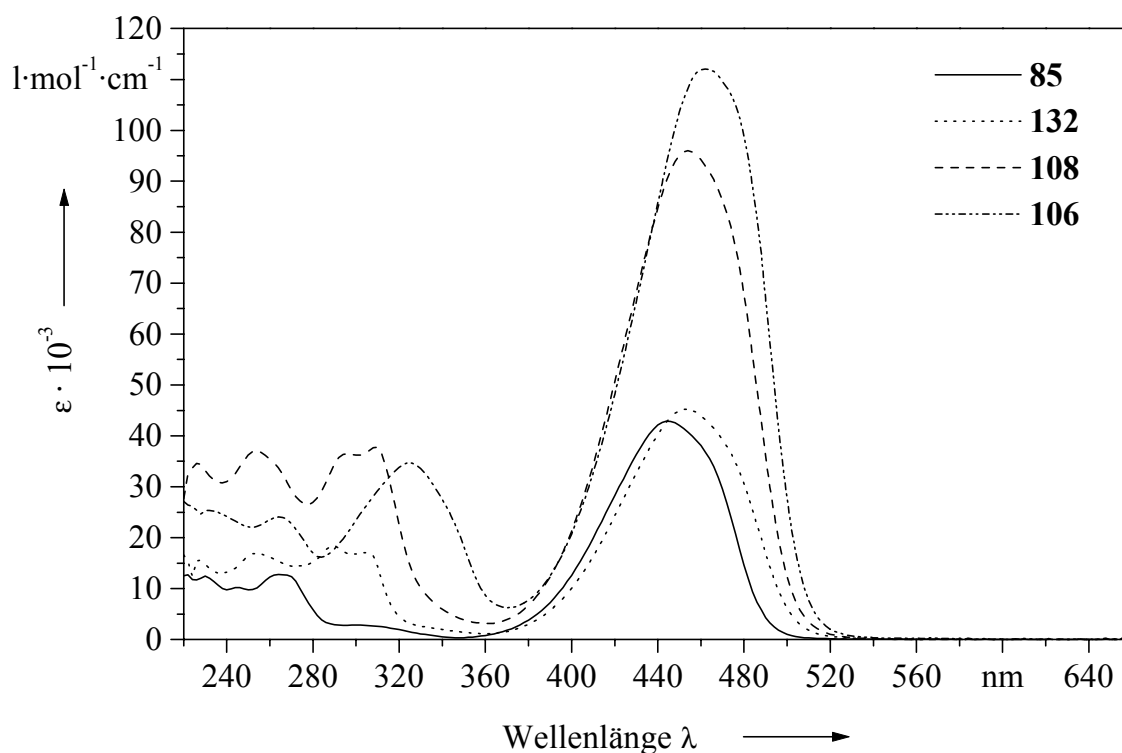
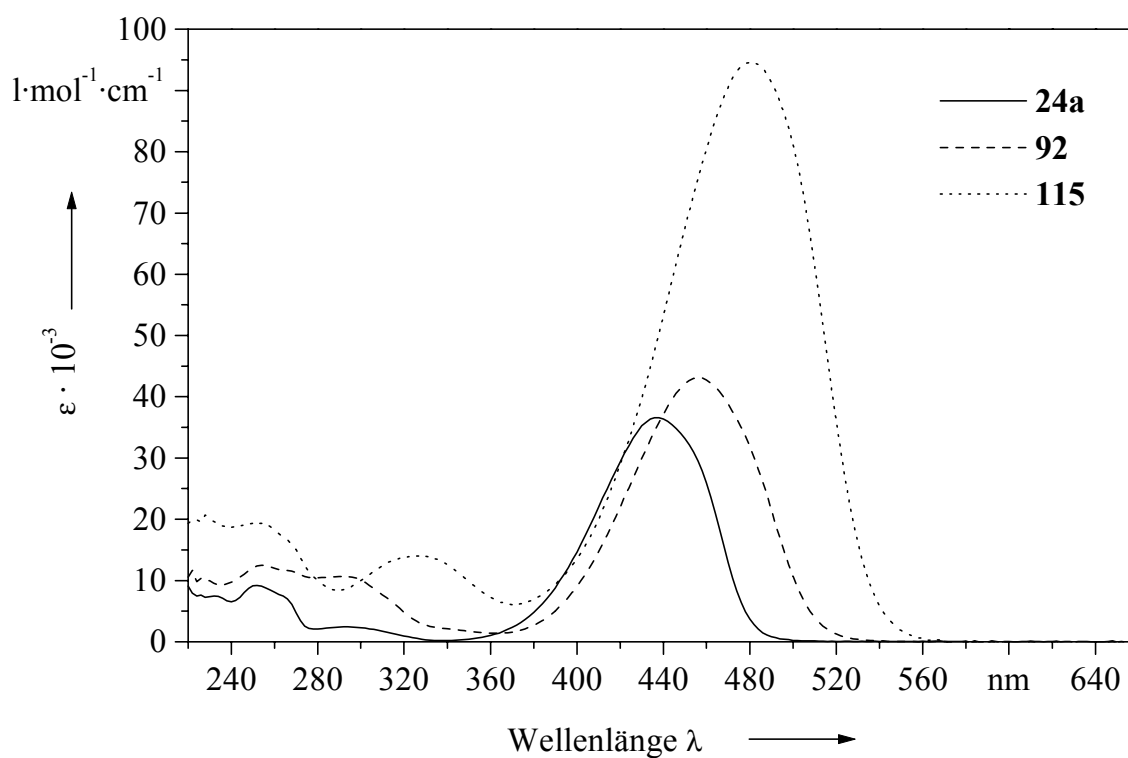


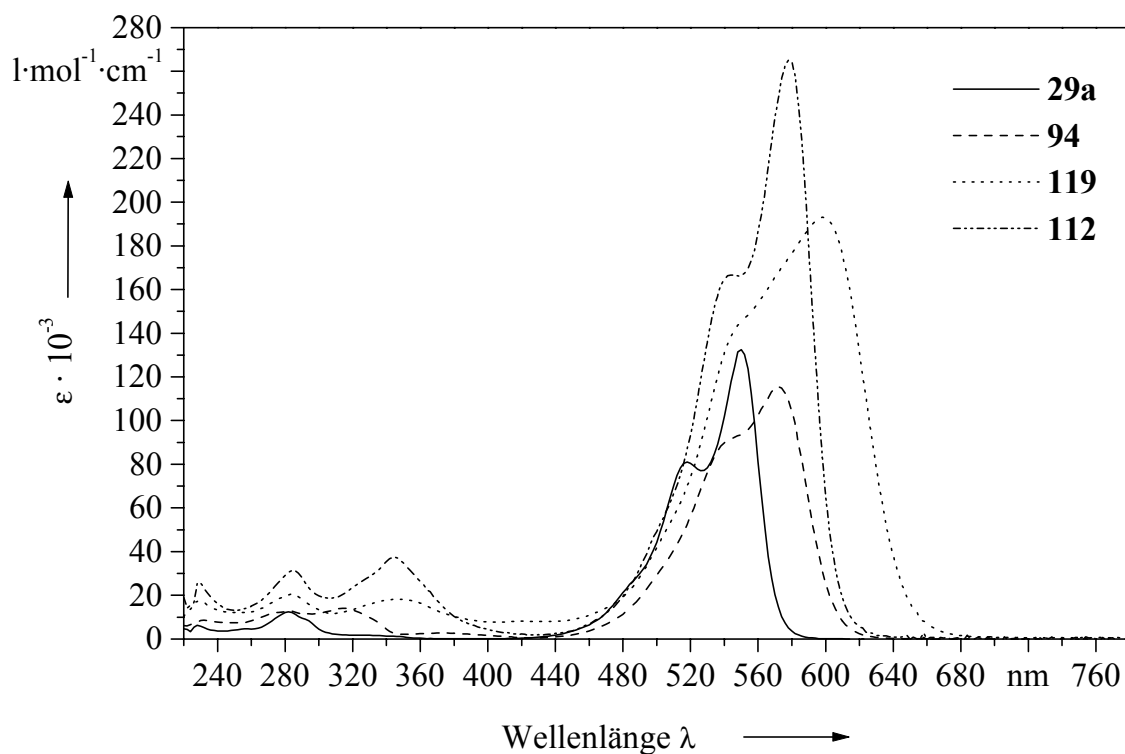
Abb. 42: Die Strukturformeln der dimeren Indocyanine **106**, **108**, **115**, des dimeren Indocarbocyanins **119** und geeigneter Teilchromophore durch eine formale Zerlegung (-----) in Kastenkurzschreibweise.



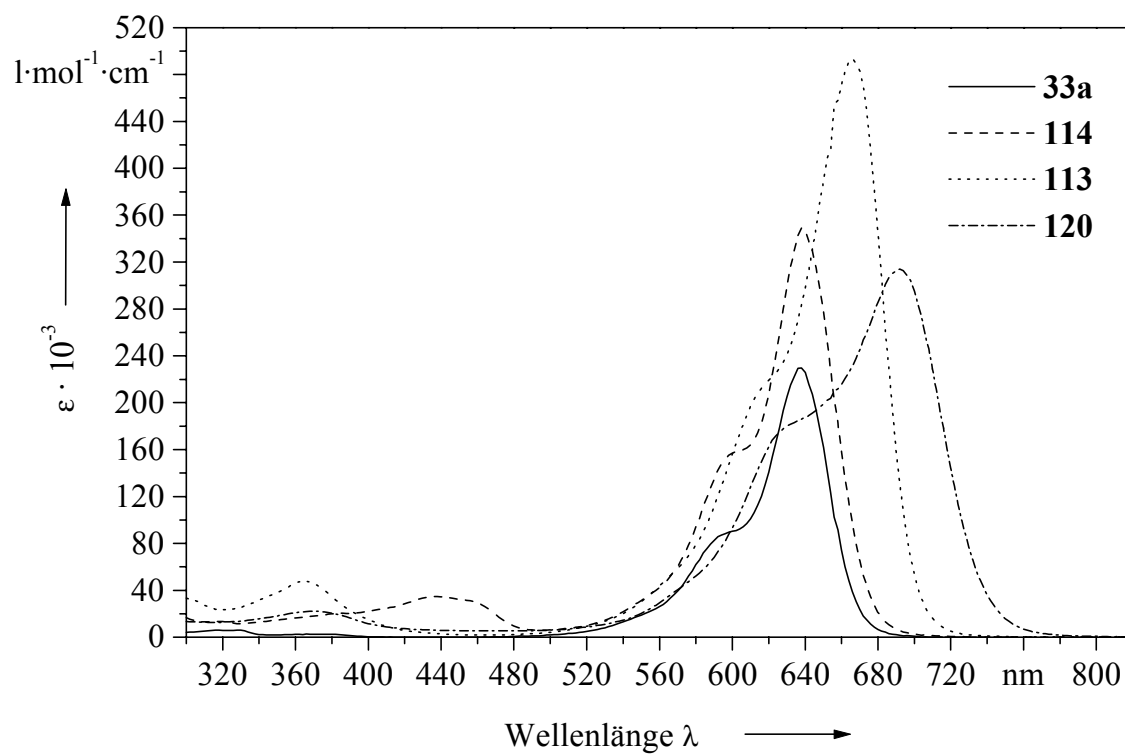
Diagr. 12: Absorptionsspektren der dimeren Indocyanine **106** und **108** mit "Tolanbrücken" und ihrer Teilchromophore **85** und **132** (vgl. Abb. 42).



Diagr. 13: Absorptionsspektren des dimeren Indocyanins **115** mit Thienylbrücke und seiner Teilchromophore **24a** und **92** (vgl. Abb. 42).



Diagr. 14: Absorptionsspektren des dimeren Indocarbocyanins **119** mit Thienylbrücke und seiner Teilchromophore **29a** und **94** (vgl. Abb. 42) sowie des dimeren Indocarbocyanins **112** mit "Tolanbrücke".



Diagr. 15: Absorptionsspektren der dimeren Indodicarbocyanine **113**, **114** und **120** mit Tolan- bzw. Thienylbrücke und der Stammverbindung **33a** (vgl. Tab. 41).

Tab. 42: Experimentelle Absorptionsmaxima λ_{\max} und Extinktionskoeffizienten ϵ_{\max} der dimeren Cyanine **106**, **108**, **115**, **119** und ihrer Teilchromophore (vgl. Abb. 42) in CH_2Cl_2 . Die Differenzen $\Delta \lambda_{\max}$ zwischen dem längstwelligen Absorptionsmaximum des Dimeren und dem des längstwellig absorbierenden Teilchromophors. Die Summe $\Sigma \epsilon_{\max}$ der Extinktionskoeffizienten der monomeren Teilchromophore und der durch Dimerisierung resultierende Intensitätsgewinn oder -verlust der Absorption $\Delta \epsilon_{\max}$ ($\Delta \epsilon_{\max} = \epsilon_{\max}(\text{Dimer}) - \Sigma \epsilon_{\max}(\text{Monomere})$).

Cyanin	Nr.	λ_{\max} [nm]	$\Delta \lambda_{\max}$ [nm]	ϵ_{\max} [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	$\Sigma \epsilon_{\max}(\text{Monomere})$ [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	$\Delta \epsilon_{\max}$ [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
Dimer	106	462		112 000		
Monomer	85	444		42 400		
Monomer	132	454		48 600	91 000	
			8			21 000
Dimer	108	454		97 600		
Monomer	85	444		42 400		
Monomer	132	454		48 600	91 000	
			0			6 600
Dimer	115	480		94 600		
Monomer	24a	438		36 600		
Monomer	92	456		43 100	79 700	
			24			14 900
Dimer	119	598		193 200		
Monomer	29a	550		132 400		
Monomer	94	572		115 400	247 800	
			26			-51 600

Die Habitus der längstwelligen UV/Vis-Banden (Diagr. 12–15) der Dimeren zeigen Cyanincharakter. In den konjugationsfähigen Dimeren sind bis auf die thienylverbrückten

Indocarbo- und Indodicarbocyanine **119** bzw. **120** die Extinktionskoeffizienten der längstwelligen Absorptionsmaxima größer als die Summe der Extinktionskoeffizienten ihrer Teilchromophore. Im dimeren Indocarbocyanin **119** tritt ein Intensitätsverlust der längstwelligen Absorptionsbande - negativer $\Delta \epsilon_{\text{max}}$ -Wert als Differenz zwischen dem Extinktionskoeffizienten des dimeren Indocarbocyanins **119** und der Summe der Extinktionskoeffizienten der Teilchromophore **29a** und **94** (Tab. 42) - durch Verbrückung auf. Auf dieses Ergebnis wird bei der Sonderstellung von **119** und **120** im Hinblick auf ihr Absorptionsverhalten in Kapitel 4.5.7. noch etwas näher eingegangen.

Der Vergleich der Absorptionsspektren (Diagr. 12) und der tabellarischen Daten vom konjugationsfähigen Dimer **106** mit denen vom nicht konjugationsfähigen Dimer **108** spricht für eine elektronische Wechselwirkung zwischen den Cyanin-Teilchromophoren. Die Absorptionseigenschaften ändern sich infolge der Dimerisierung nur im konjugationsfähigen Dimer **106** stark. In allen konjugationsfähigen Dimeren ist Bathochromie zu beobachten. Bei den postulierten elektronischen Wechselwirkung zwischen den Cyanin-Teilchromophoren könnte es sich um eine Art exzitonischer Wechselwirkung^[149] handeln. Dabei führt die Verknüpfung zweier Chromophore zur Absenkung des LUMOs des Gesamtchromophors gegenüber den der Teilchromophore: Es resultiert Bathochromie.

4.5.6. Das Absorptionsverhalten trimerer Cyanine

Es ist gelungen, neuartige trimere Cyanine zu synthetisieren. Die Trimeren wurden so entworfen und hergestellt, daß an einer zentralen Cyanineinheit - Indo-, Indocarbo- und Indodicarbocyanineinheit - formal in jede der zwei Cyaninendgruppen eine Indocyanineinheit über eine Ethinylgruppe als π -Brücke eingefügt wurde (**121**, **122** und **123**). In Abb. 43 sind die Triaktionen der trimeren Cyanine und ihre die Teilchromophore, die ebenfalls neu hergestellt wurden, wiedergegeben. Die möglichen monomeren Einheiten sind ebenfalls durch "Schnitte" angedeutet. Das Auswählerfordernis der Bausteine war die präparative Zugänglichkeit. Die UV/Vis-Daten der Trimeren und ihrer Teilchromophore sind in Tab. 43, 44 und 45 zusammengestellt. In den Diagr. 16, 17 und 18 werden die zugehörigen Absorptionsspektren gezeigt.

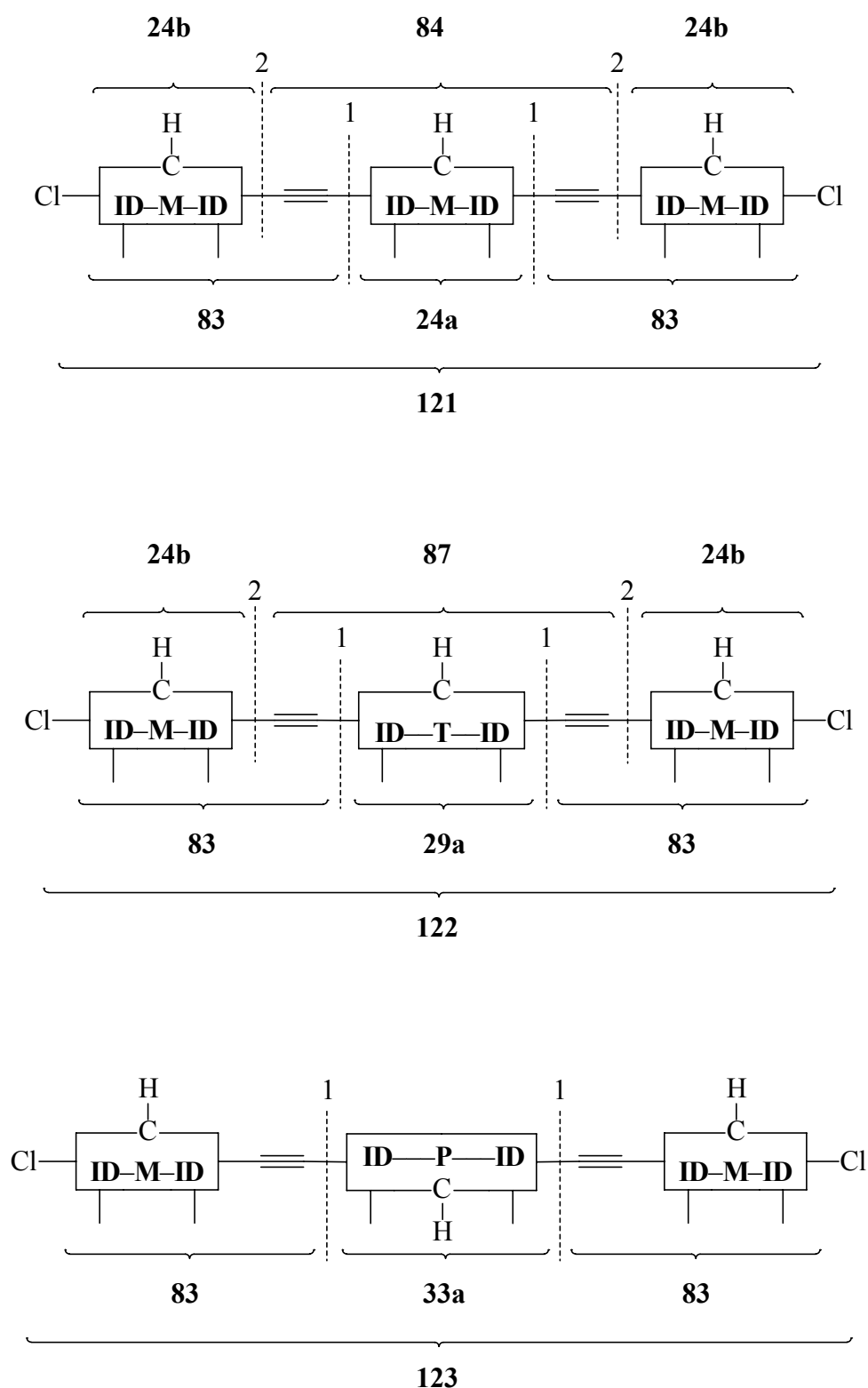


Abb. 43: Trimere Cyanine **121–123** und ihre Teilchromophore durch geeignete Zerlegung (-----, Schnitt 1 bzw. 2) in Kastenkurzschreibweise; die zugehörigen UV/Vis-Daten sind in den Tab. 43–45 zusammengestellt.

Tab. 43: Experimentelle Absorptionsmaxima λ_{\max} und Extinktionskoeffizienten ϵ_{\max} des trimeren Indocyanins **121** und seiner Teilchromophore (vgl. Abb. 43) in CH_2Cl_2 ; sowie die Differenzen $\Delta \lambda_{\max}$ zwischen dem längstwelligen Absorptionsmaximum des Trimeren und der Cyanin-Teilchromophore, die Summe der Extinktionskoeffizienten $\Sigma \epsilon_{\max}$ der Cyanin-Teilchromophore (vgl. Abb. 43 nach Schnitt 1 bzw. 2) und der durch Trimerisierung resultierende Intensitätsgewinn der Absorption $\Delta \epsilon_{\max}$ ($\Delta \epsilon_{\max} = \epsilon_{\max}(\text{Trimer}) - \Sigma \epsilon_{\max}(\text{Teilchromophore})$).

	Trimer	Teilchromophore nach Schnitt 1		Teilchromophore nach Schnitt 2	
	121	24a	83	84	24b
$\lambda_{\max} [\text{nm}]$	494	438	448	452	440
$\Delta \lambda_{\max} [\text{nm}]$		56	46	42	54
$\epsilon_{\max} [\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$	162 300	36 600	(2x)44 800	47 300	(2x)38 500
$\Sigma \epsilon_{\max}(\text{Teilchromophore})$					
$[\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$		126 200		124 300	
$\Delta \epsilon_{\max}$					
$[\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$		36 100		38 000	

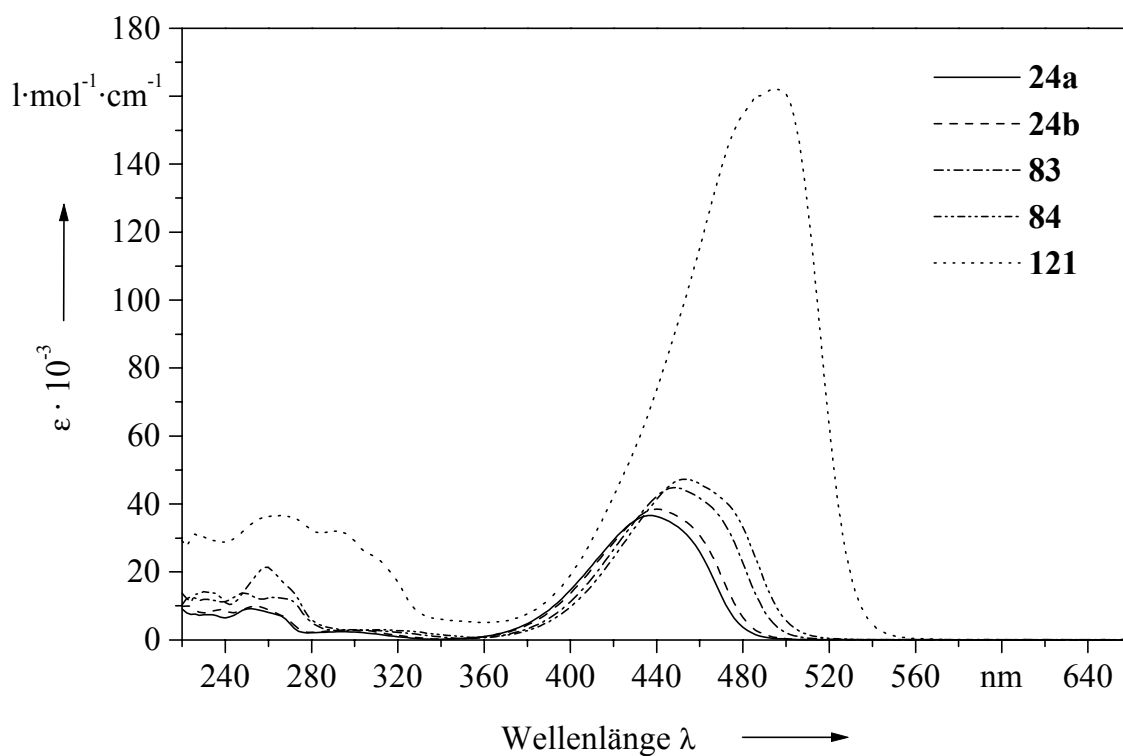
Auch durch die Trimerisierung wird im Vergleich zu den entsprechenden Teilchromophoren Batho- und Hyperchromie beobachtet. Die aus zwei verschiedenen Cyaninen gebildeten Trimere **122** und **123** weisen jeweils zwei Absorptionsmaxima I und II auf, die von den Cyanin-Teilchromophoren herrühren. Im Vergleich mit den monomeren Cyanin-Teilchromophoren zeigt sich, daß die größten Veränderungen des Absorptionsverhaltens dieser Trimere in den langwellig absorbierenden Zentralcyaninen zu beobachten ist (Tab. 44 und 45). Bei den vorhandenen Wechselwirkungen der Teilchromophore in den Trimeren wird es sich vermutlich ähnlich den Dimeren um exzitonische handeln^[149].

Tab. 44: Experimentelle Absorptionsmaxima λ_{\max} und Extinktionskoeffizienten ϵ_{\max} des trimeren Cyanins **122** und seiner Teilchromophore (vgl. Abb. 43) in CH_2Cl_2 ; Maximadaten λ_{\max} I, ϵ_{\max} I bzw. λ_{\max} II, ϵ_{\max} II des Indocyanin- bzw. Indocarbocyanin-Teilchromophors I bzw. II. $\Sigma\epsilon_{\max}$ I gibt die Summe der Extinktionskoeffizienten der jeweiligen monomeren Indocyaninbausteine nach Schnitt 1 bzw. 2 wieder (Abb. 43). Der durch Trimerisierung resultierende Intensitätsgewinn oder -verlust der Absorptionen $\Delta\epsilon_{\max}$ I bzw. $\Delta\epsilon_{\max}$ II, der Absorptionsmaxima I bzw. II, ergibt sich aus folgenden Differenzen: $\Delta\epsilon_{\max}$ I = ϵ_{\max} I (Trimer) - $\Sigma\epsilon_{\max}$ I (Indocyanin-Teilchromophore) bzw. $\Delta\epsilon_{\max}$ II = ϵ_{\max} II (Trimer) - $\Sigma\epsilon_{\max}$ II (Indocarbocyanin-Teilchromophor). Die Daten der Absorptionsmaxima II sind kursiv hervorgehoben.

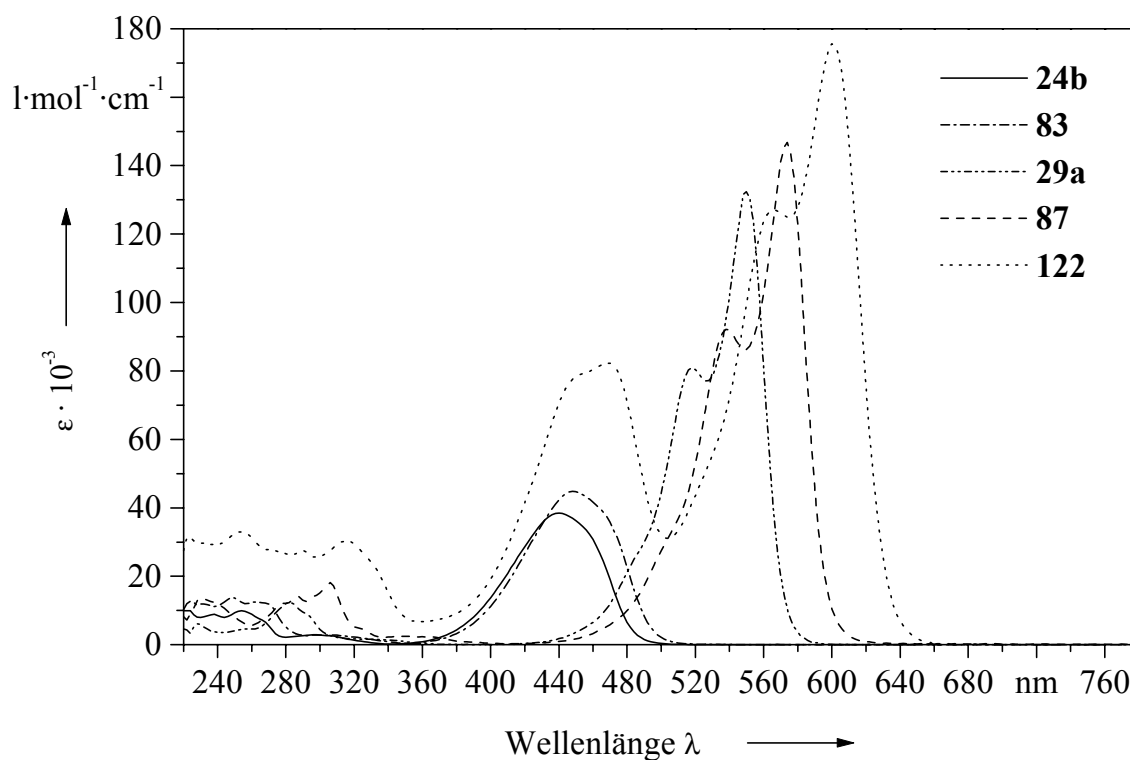
	Trimer	Teilchromophore nach Schnitt 1		Teilchromophore nach Schnitt 2	
	122	29a	83	87	24b
λ_{\max} I [nm]	468		448		440
$\Delta\lambda_{\max}$ I [nm]			20		28
λ_{\max} II [nm]	<i>600</i>	<i>550</i>		<i>574</i>	
$\Delta\lambda_{\max}$ II [nm]		<i>50</i>		<i>26</i>	
ϵ_{\max} I [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]	82 300		(2x)44 800		(2x)38 500
$\Sigma\epsilon_{\max}$ I (Teilchromophore)					
[$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]			89 600		77 000
$\Delta\epsilon_{\max}$ I [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]			-7 300		12 300
ϵ_{\max} II [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]	<i>175 600</i>	<i>132 400</i>		<i>146 800</i>	
$\Delta\epsilon_{\max}$ II					
[$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]		<i>43 200</i>		<i>28 800</i>	
$\Delta\epsilon_{\max}$ I + $\Delta\epsilon_{\max}$ II					
[$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]		35 900			41 100

Tab. 45: Experimentelle Absorptionsmaxima λ_{\max} und Extinktionskoeffizienten ϵ_{\max} des trimeren Cyanins **123** und seiner Teilchromophore (vgl. Abb. 43) in MeOH; Maximadaten λ_{\max} I, ϵ_{\max} I bzw. λ_{\max} II, ϵ_{\max} II des Indocyanin- bzw. Indodicarbocyanin-Teilchromophors I bzw. II. $\Sigma\epsilon_{\max}$ I gibt die Summe der Extinktionskoeffizienten der jeweiligen monomeren Indocyaninbausteine nach Schnitt 1 wieder (Abb. 43). Der durch Trimerisierung resultierende Intensitätsgewinn der Absorptionen $\Delta\epsilon_{\max}$ I bzw. $\Delta\epsilon_{\max}$ II, der Absorptionsmaxima I bzw. II, ergibt sich aus folgenden Differenzen: $\Delta\epsilon_{\max}$ I = ϵ_{\max} I (Trimer) - $\Sigma\epsilon_{\max}$ I (Indocyanin-Teilchromophore) bzw. $\Delta\epsilon_{\max}$ II = ϵ_{\max} II (Trimer) - $\Sigma\epsilon_{\max}$ II (Indodicarbocyanin-Teilchromophor). Die Daten der Absorptionsmaxima II sind kursiv hervorgehoben.

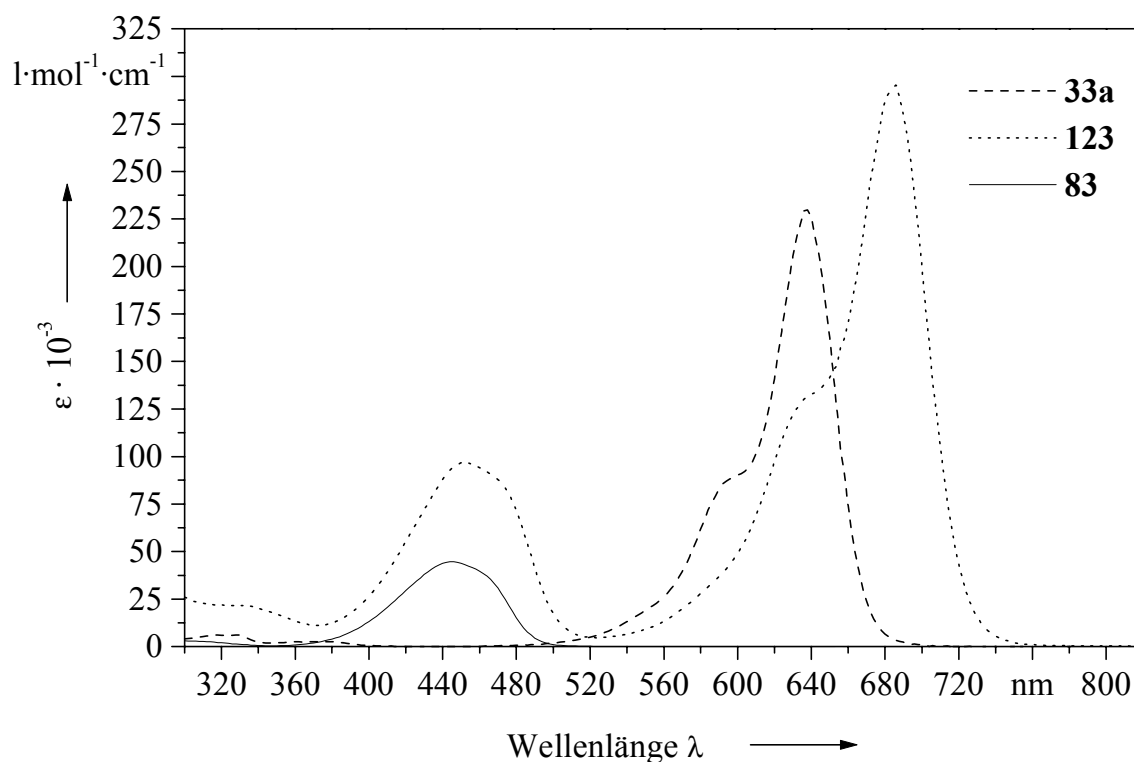
	Trimer	Teilchromophore nach Schnitt 1	
	123	33a	83
λ_{\max} I [nm]	452		444
$\Delta\lambda_{\max}$ I [nm]			8
λ_{\max} II [nm]	686	638	
$\Delta\lambda_{\max}$ II [nm]		48	
ϵ_{\max} I [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]	96 800		(2x)44 600
$\Sigma\epsilon_{\max}$ I (Teilchromophore)			
[$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]			89 200
$\Delta\epsilon_{\max}$ I [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]			7 600
ϵ_{\max} II [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]	295 500	230 000	
$\Delta\epsilon_{\max}$ II			
[$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]		65 500	
$\Delta\epsilon_{\max}$ I + $\Delta\epsilon_{\max}$ II			
[$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]		73 100	



Diagr. 16: Absorptionsspektren des trimeren Indocyanins **121** und seiner Teilchromophore **24a** und **83** bzw. **84** und **24b** (vgl. Abb. 43).



Diagr. 17: Absorptionsspektren des trimeren Cyanins **122** und seiner Teilchromophore **29a** und **83** bzw. **87** und **24b** (vgl. Abb. 43).



Diagr. 18: Absorptionsspektren des trimeren Cyanins **123** und seiner Teilchromophore **33a** und **83** (vgl. Abb. 43).

Die Lösungsfarbe der gemischten trimeren Cyanine **122** und **123** wird jeweils von dem im Vergleich zu den seitlichen Indocyaninresten längerwellig absorbierenden Zentralcyanin dominiert. Durch Mischen der Lösungsfarben Gelb und Magenta des Indocyanins **24b** (**83**) und des Indocarbocyanins **87** (**29a**) wird die Lösungsfarbe "Rot" des Trimer **122** gebildet. Aus dem Mischen der Lösungsfarben Gelb und Blau des Indocyanins **83** und des Indodicarbocyanins **33a** resultiert die leuchtend grüne Lösungsfarbe des Trimer **123**.

Auffällig ist bei den Absorptionsmaxima der Trimeren **121**, **122** und **123**, daß nur in den gemischten trimeren Cyaninen **122** und **123** zwei Absorptionsmaxima erkennbar sind, die von den einzelnen Teilchromophoren herrühren (vgl. Diagr. 17, 18). Beim trimeren Indocyanin **121** tritt hingegen nur ein Absorptionsmaximum auf (vgl. Diagr. 16). Die Teilchromophore scheinen hier nur einen neuen Gesamtchromophor zu bilden.

4.5.7. Der Habitus von Absorptionsspektren konjugationsfähiger dimerer und trimerer Cyanine

Aus Untersuchungen von KIPRIANOV^[53] ist bekannt, daß sich die Absorptionsspektren von konjugationsfähigen und nicht konjugationsfähigen Dimeren grundlegend unterscheiden. Diese Beobachtungen konnten bei der Untersuchung des Absorptionsverhaltens der neuen dimeren Cyanine in Kapitel 4.5.5. bestätigt werden. Nach KIPRIANOV^[53] sind die Teilchromophore in Dimeren als zwei schwach gekoppelte Oszillatoren oder Pendel anzusehen, wenn diese Licht gleicher oder annähernd gleicher Energie absorbieren.

Nach der Theorie^[53, 150] führt bei schwach gekoppelten Pendel gleicher oder annähernd gleicher Länge die Wechselwirkung zu einer Frequenzänderung beider Pendel. Eine Pendelfrequenz nimmt zu, die andere ab. Dieses mechanische Model konnte KIPRIANOV auf die von ihm primär untersuchten dimeren Cyanine mit starren Brücken (vgl. Abb. 5, Kap. 2.1.) anwenden. Er beobachtete, daß bei diesen konjugationsfähigen Dimeren aus zwei gleichen Cyanin-Teilchromophoren in einigen Fällen zwei Absorptionsmaxima auftreten. Eines ist gegenüber denen der monomeren Teilchromophore bathochrom, das andere hypsochrom verschoben. Die Größe dieser Absorptionsbandenaufspaltung ist nach KIPRIANOV vom Winkel Θ abhängig, den die Teilchromophore zueinander einnehmen (vgl. Abb. 44).

Die starren Brücken erlaubten KIPRIANOV^[53] eine Einstellung der Teilchromophorwinkel Θ von minimal 80 ° bis maximal 180 °. Das Ergebnis seiner Untersuchungen ist eindeutig. Dimere mit kleinem Θ zeigen eine starke Absorptionsbandenaufspaltung, Dimere mit großem Θ eine kleine. Bei ideal linear angeordneten Dimeren ist nahezu kein kurzwelliges Absorptionsmaximum zu beobachten, sondern lediglich eine intensive gegenüber den monomeren Teilchromophoren rotverschobene Bande.

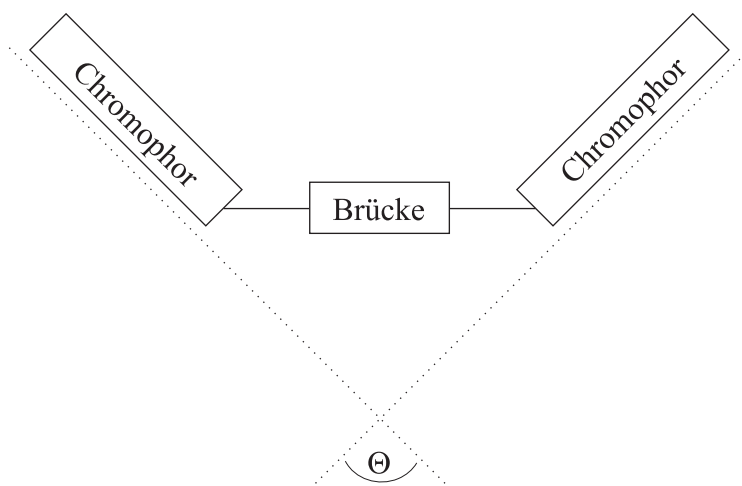


Abb. 44: Schematische Darstellung der Teilchromophoranordnung in Farbstoffen zur Bestimmung des Verbrückungswinkels Θ nach KIPRIANOV^[53].

Fast alle von mir hergestellten und in Kapitel 4.5.5. auf ihr Absorptionsverhalten untersuchten konjugationsfähigen endgruppenverbrückten Dimere zeigen ebenfalls nur eine gegenüber den monomeren Teilchromophoren rotverschobene Bande, obwohl sie nicht starr linear miteinander verbunden sind.

Zur Klärung dieses Verhaltens werden zunächst die berechneten Geometrien (MOPAC 6, AM1) von jeweils einem Dimer aus Indo- bzw. Indodicarbocyanin-Teilchromophoren mit "Tolan"- bzw. Thiophenbrücken als Grenzfälle betrachtet. Abb. 45 bzw. 46 zeigen die Dimeren **106**, **113** bzw. **115**, **120** in der Anordnung ihrer Teilchromophore, aus der ein minimaler Verbrückungswinkel Θ resultiert. Alle anderen Konformationen, die diese Dimeren durch Rotationen um die Einfachbindungen der Brücken einnehmen können, münden in einem größeren Winkel Θ , also in einer schwächer gewinkelten Anordnung der Teilchromophore zueinander. Diese Tatsache ist Grundlage zur Interpretation des Habitus der Absorptionsbanden im Vergleich zu KIPRIANOVs Dimeren.

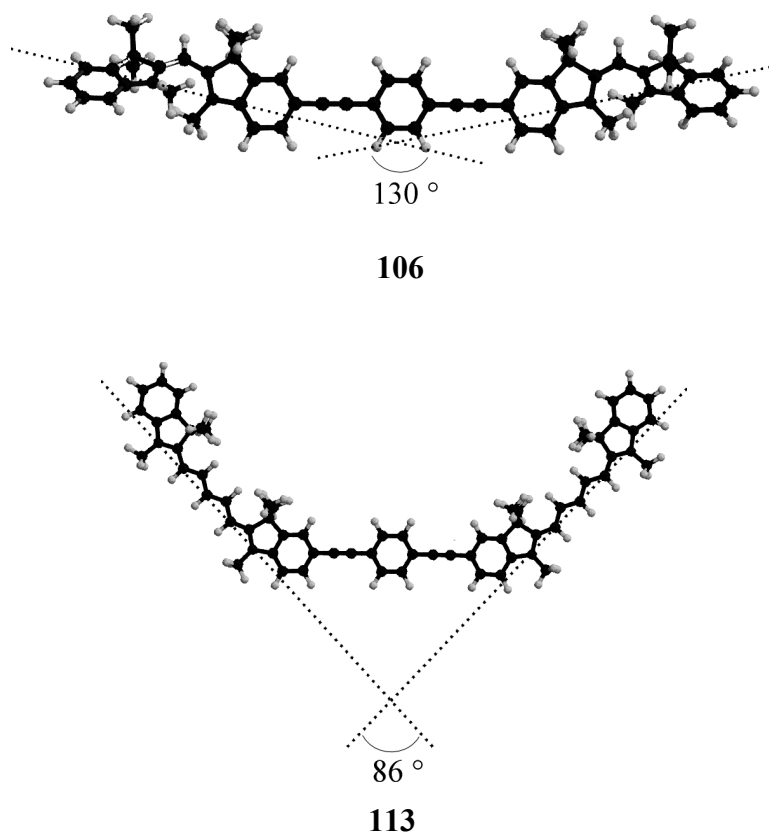


Abb. 45: Minimaler Verbrückungswinkel Θ der Indo- bzw. der Indodicarbocyanin-Teilchromophore in den tolanverbrückten Dimeren **106** bzw. **113**.

Die Absorptionsspektren der zwei "tolanverbrückten" Dimere **106** bzw. **113** zeigen eindeutigen Cyanincharakter und jeweils nur eine intensive Absorptionsbande (vgl. Diagr. 12, 15). Aus den Molekülgeometrien in Abb. 45 ist zu erkennen, daß die verbrückten Indocyanin-Teilchromophore in **106** im Hinblick auf eine Absorptionsbandenaufspaltung im günstigsten Fall einen Verbrückungswinkel Θ von 130 ° zueinander annehmen können. Durch Rotation um die Brückeneinfachbindungen können sich linearere Teilchromophoranordnungen einstellen, so daß diese das Absorptionsspektrum prägen. Im Dimer **113**, aus zwei Indodicarbocyanin-Teilchromophoren, wird trotz eines möglichen minimalen Verbrückungswinkels von 86 ° im Mittel eine weniger gewinkelte Anordnung resultieren. Bereits die Rotation um 180 ° um eine Brückeneinfachbindung liefert einen annähernd linearen Verbrückungswinkel. Das UV/Vis-Spektrum von **113** (Diagr. 15) bestätigt diese Annahme.

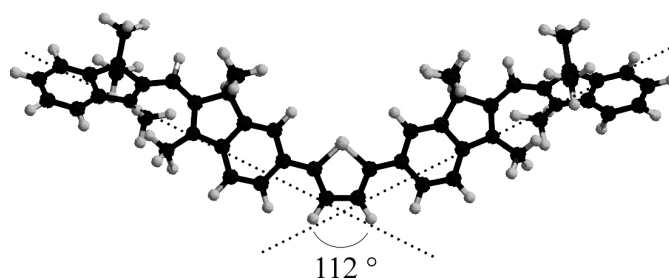
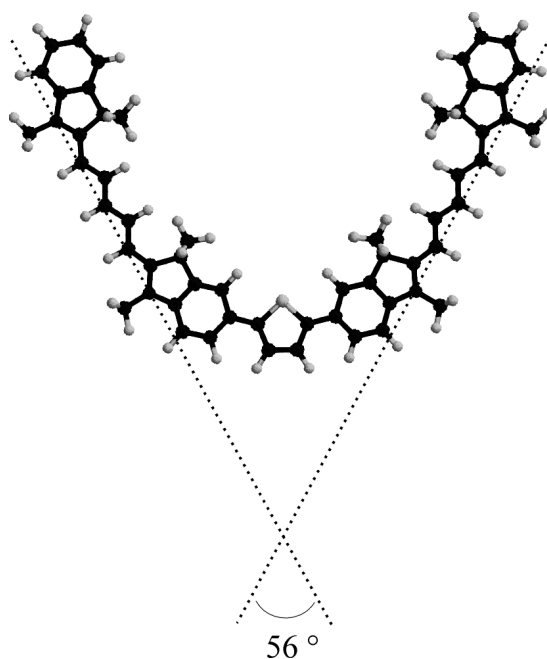
**115****120**

Abb. 46: Minimaler Verbrückungswinkel Θ der Indo- bzw. der Indodicarbocyanin-Teilchromophore in den thiophenverbrückten Dimeren **115** bzw. **120**.

Die Verhältnisse in den thiophenverbrückten Dimeren **115** bzw. **120** scheinen nach Betrachtung ihrer Absorptionsspektren (Diagr. 13 bzw. 15) etwas komplexer zu sein. Das UV/Vis-Spektrum des thiophenverbrückten Dimer **115** (Diagr. 13) zeigt eine intensive, zu den Teilchromophoren rotverschobene Absorptionsbande mit eindeutigem Cyanincharakter. Der berechnete minimale Verbrückungswinkel von 112 ° (Abb. 46) reicht - wie bei den "tolanverbrückten" Dimeren **106** bzw. **113** - nicht aus, die Bandenform prägnant zu beeinflussen. Jede andere Konformation der Teilchromophore um die Brückeneinfach-

bindungen, unter der Voraussetzung keiner sterischen Hinderung der Wasserstoffe, führt auch hier zu einer lineareren Anordnung.

Im Dimer **120** hingegen können die Teilchromophore einen minimalen Verbrückungswinkel Θ von 56° (Abb. 46) einnehmen. Dies ist ein extrem kleiner Winkel. Bei Drehung eines Teilchromophors von 180° um eine Brückeneinfachbindung resultiert eine lineare Anordnung der Teilchromophore zueinander. Bei Rotation des zweiten Teilchromophors um den gleichen Winkel resultiert erneut eine gewinkelte Struktur mit einem Verbrückungswinkel Θ von 114° . Das zu **120** homologe Dimer **119** aus zwei thiophenverbrückten Indocarbocyanin-Teilchromophoren besitzt aufgrund seiner *all-trans* Konformation der Basis-Chromophore auch diese Besonderheit. Infolge der großen Winkelbereiche den die Teilchromophore in **119** und **120** durch Drehungen zueinander einnehmen können ($\Theta = 56\text{--}180^\circ$) existieren in Lösung viele stark unterschiedliche Konformationen, so daß sich in der Größe der exzitonischen Wechselwirkungen der Teilchromophore Einschränkungen ergeben können. Deshalb unterscheiden sich die längstwelligen Absorptionsbanden von **119** und **120** in ihrem Habitus von denen der anderen hergestellten Dimeren (vgl. Diagr. 14, 15). Die Absorptionsbanden sind in **119** und **120** verhältnismäßig intensitätsschwach und relativ breit. Ein von KIPRIANOV^[53] in Dimeren mit stark gewinkelter Teilchromophor-Anordnung zusätzlich beobachtetes kürzerwelliges Absorptionsmaximum kann in den UV/Vis-Spektren von **119** und **120** aber nicht festgestellt werden.

Die Absorptionsbanden der drei hergestellten Trimere zeigen eindeutigen Cyanincharakter (vgl. Diagr. 16–18). In den gemischtchromophoren Trimeren **122** und **123** entspricht der Habitus der längstwelligen Absorptionsbanden dem der zentralen Teilchromophore. Eine Bandenaufspaltung tritt hier - wie bei den Dimeren - ebenfalls nicht auf. In dem aus drei Indocyanineinheiten bestehenden Trimer **121** sind die drei Teilchromophore nahezu linear angeordnet; es resultiert keine Aufspaltung^[53]. Bei den Trimeren **122** und **123** ist das Absorptionsverhalten etwas komplexer aber ebenfalls eindeutig. Sie setzen sich aus Teilchromophoren mit stark unterschiedlichen Absorptionsenergien zusammen. Nach KIPRIANOV^[53] koppeln die Chromophore in solchen Systemen kaum und die individuellen Absorptionsmaxima der Teilchromophore können beobachtet werden. Für die gemischten Trimere **122** und **123** kann dieses Resultat bestätigt werden.

4.6. Nichtlinear optische Eigenschaften

Bereits in den Kapiteln 1.1.–1.3. wurde auf die Eigenschaften und Besonderheiten von Polymethinen im Hinblick auf die Wechselwirkung mit elektromagnetischen Wellen und ihren möglichen Einsatz in (elektro)optischen Bauelementen ausführlich eingegangen. Wie dort bereits beschrieben, sind aufgrund der hohen Beweglichkeit der π -Elektronen entlang der Polymethinkette und der daraus resultierenden großen möglichen Polarisierbarkeit dieser Farbstoffklasse hohe nichtlineare Suszeptibilitäten dritter Ordnung zu erwarten. Dies wurde bereits früher nachgewiesen^[151].

Experimentelle Untersuchungen von systematisch funktionalisierten Cyanin-Stammverbindungen sollten es ermöglichen, die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen - in diesem Fall für die zweite Hyperpolarisierbarkeit γ - zu verstehen. Nur dieses Verständnis auf molekularer Ebene wird es ermöglichen, gezielt die zweite Hyperpolarisierbarkeit γ organischer Materialien wie den Cyaninen zu steigern.

4.6.1. Thia-, Thiacarbo-, Thiadicarbocyanine und deren *meso-Aza*-Analoge

In Zusammenarbeit mit dem Max-Born-Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie^[152], Berlin, wurden die NLO-Aktivitäten, d.h. die 2. Hyperpolarisierbarkeit γ der in dieser Arbeit synthetisierten Cyanine der Benzothiazolreihe und ihrer *meso-Aza*-Derivate (Abb. 47) untersucht. Die Messungen wurden von der Arbeitsgruppe WERNCKE^[152] mittels off-resonanter Nichtentarteter Vier-Wellen-Mischung, FWM bzw. CARS-Messungen (s.a. Kapitel 1.3.1.), durchgeführt und statische γ -Werte (γ_{stat} -Werte, Kapitel 1.3.1., JOHR et al.^[24]) erhalten. Durch Erhalt der experimentellen Daten ist es möglich, diese mit berechneten Finite-Field (FF) Daten zu vergleichen. Die Berechnungen wurden mit den MOPAC-Paketen MOPAC 93^[40b] (PFEIFER^[152]) und MOPAC 6^[40a] (diese Arbeit) mit einer PM3 Parameterisierung durchgeführt.

In Tab. 46 sind die gemessenen und berechneten γ_{stat} -Werte mit ihren längstwelligen

Absorptionsmaxima und die im Cyaninchromophor vorhandene π -Elektronenzahl N zusammengestellt.

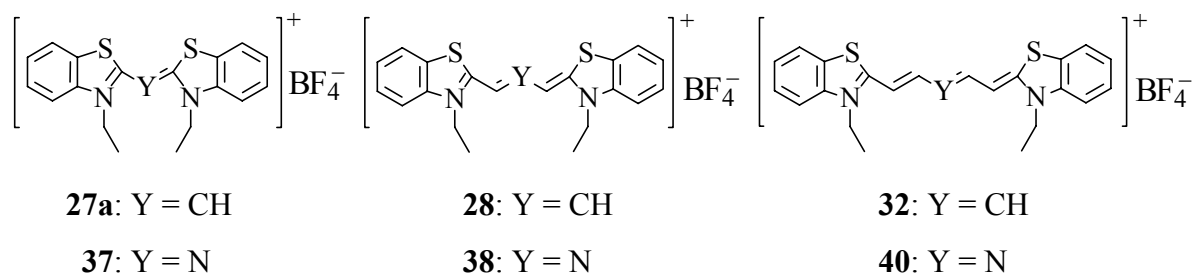


Abb. 47: Cyanin-Stammverbindungen **27a**, **28**, **32** und deren *meso-Aza*-Derivate **37**, **38**, **40**.

Tab. 46: Experimentelle längstwellige Absorptionsmaxima λ_{\max} der Cyanin-Stammverbindungen **27a**, **28** und **32** und ihrer *meso-Aza*-Derivate **37**, **38** und **40** in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, die im Chromophor vorhandenen π -Elektronenzahl N , die gemessenen ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $c = 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, Schichtdicke 1.5 mm, Anregungswellenlänge: 1.908 μm) und berechneten γ_{stat} -Werte. Die Berechnungen wurden mit MOPAC 93 (PM3) von PFEIFFER^[152] durchgeführt, eigene Berechnungen mit MOPAC 6 (PM3). Vom Programm ausgegebenen 1/6 $\gamma\text{-E4}$ -Werte wurden von mir verwendet.

Cyanin	Nr.	N	λ_{\max} [nm]	$\gamma_{\text{stat}} \cdot 10^{36}$ [esu] (exp.)	$\gamma_{\text{stat}} \cdot 10^{36[152]}$ [esu] MOPAC 93 (PM3)	$\gamma_{\text{stat}} \cdot 10^{36}$ [esu] MOPAC 6 (PM3)
Thia-	27a	6	420	-7 ± 3	-4	-4
Thiacarbo-	28	8	550	-120 ± 15	-120	-114
Thiadicarbo-	32	10	644	-700 ± 200	-570	-621
<i>Aza</i> -Thia-	37	6	374	6 ± 2	8	9
<i>Aza</i> -Thiacarbo-	38	8	580	-90 ± 15	-102	-105
<i>Aza</i> -Thiadicarbo-	40	10	550	-90 ± 20	-430	-369

Wie erwartet nimmt die Hyperpolarisierbarkeit γ_{stat} mit der Kettenlänge, d.h. der Anzahl der im Chromophor vorhandenen π -Elektronenzahl N zu^[24]: $\gamma_{\text{stat}} \propto N^8$. Die mit Hilfe beider MOPAC^[40]-Pakete berechneten Hyperpolarisierbarkeiten γ_{stat} stimmen sehr gut mit den Meßwerten überein und besitzen auch die richtigen Vorzeichen. Dies gilt sowohl für die Stammverbindungen **27a**, **28**, **32** als auch für ihre *meso-Aza*-Derivate **37**, **38**, **40**. Beim Übergang vom *meso-Aza*-Thiacarbocyanin **38** zu seinem nächst höheren Homologen **40** steigt die gemessene 2. Hyperpolarisierbarkeit γ_{stat} im Betrag entgegen der theoretischen Voraussage nicht an. Diese Diskrepanz kann nicht genau geklärt werden. Auffällig ist bei Analyse der Meßwerte, daß die γ -Werte in Fehlergrenzen scheinbar besser mit den längstwelligen Absorptionsmaxima λ_{max} als mit der π -Elektronenzahl N korrelieren. Das gilt für alle Cyanine. Prägnant ist, daß das Thiacyanin **28**, das *Aza*-Thiacarbo- **38** und das *Aza*-Thiadicarbocyanin **40** sowohl vergleichbare längstwelligen Absorptionsmaxima λ_{max} von 550, 580 bzw. 550 nm wie auch ähnliche γ -Werte (-120 , -90 bzw. $-90 \cdot 10^{-36}$ esu) besitzen. Die *meso-Aza*-Cyanine **37**, **38** bzw. **40** zeigen im Betrag tendenziell die niedrigeren γ_{stat} -Werte verglichen mit ihren analogen Stammverbindungen **27a**, **28** bzw. **32**. Dies gilt sowohl für gemessene als auch für berechnete Werte. Nach GORMAN und MARDER^[30] (vgl. Abb. 1, Kapitel 1.3.2.) ist für ideale planare symmetrische Cyanine mit einer Bindungslängenalternanz (BLA) von Null der Betrag der 2. Hyperpolarisierbarkeit γ maximal. Die BLA läßt sich nur bedingt für die kurzkettigen Cyanine **27a** und **37** bestimmen. Für die längerkettigen Cyanine **28**, **32**, **38** und **40** kann hingegen aus den mit MOPAC 6 berechneten Geometrien die BLA über die Differenz einer zentralen Kettenbindungen und ihrer benachbarten Bindungen ermittelt werden. Im Thiacarbocyanin **28** bzw. im Thiadicarbocyanin **32** liegen die Beträge der Bindungslängendifferenzen bei 0.008 Å bzw. 0.004 Å. In ihren *meso-Aza*-Analogen **38** bzw. **40** sind diese Differenzen in den Bindungslängen, bedingt durch das Heteroatom, mit 0.070 (**38**) bzw. 0.040 Å (**40**) erheblich größer.

Während die Cyanine **28**, **32** der Benzothiazolreihe sich aufgrund ihrer BLA-Werte in der Nähe des Cyanin-Limits befinden (vgl. Zusammenhang von BLA und 2. Hyperpolarisierbarkeit γ , Abb. 1, Kapitel 1.3.2.) und damit für ihre Kettenlänge nahezu maximal hohe γ -Werte besitzen, sprechen die BLA-Werte der zugehörigen *Aza*-Analoge **38**, **40** für die auch experimentell nachgewiesenen kleineren γ -Werte.

Die in den *meso-Aza*-Cyaninen durch den Stickstoffsubstituenten hervorgerufene Störung des maximalen Bindungsausgleichs führt vermutlich in dem kurzkettigen *meso-Aza*-Cyanin **37** zu dem positiven γ -Wert. Nach dem von DIRK et al.^[35] für *all-trans*-Polymethine entwickelten "Dreineiveaumodell" (Three-Level-Model, Kapitel 1.3.2.), setzt sich die zweite Hyperpolarisierbarkeit γ additiv aus drei Termen mit verschiedenem Vorzeichen zusammen (Gleichung 19).

$$\gamma = \gamma_c + \gamma_n + \gamma_p \quad (19)$$

Überwiegt der negative Term der Einphotonenabsorption (γ_c) die beiden anderen beträchtlich, so erhält man ein stark negatives γ . Das ist dann der Fall, wenn ein Bindungsausgleich zwischen benachbarten Chromophorkohlenstoffen existiert. Beim *meso-Aza*-Thiacyanin **37** wird also vermutlich γ durch die anderen zwei Terme dominiert.

4.6.2. Indo-, Indocarbo- und Indodicarbocyanine, deren π -substituierte Derivate und ihre Dimeren

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe SCHWOERER, Bayreuth^[153], wurden die zweiten Hyperpolarisierbarkeiten γ auch der in dieser Arbeit synthetisierten Cyanine der Indolreihe, einiger ihrer substituierten Derivate (vgl. Abb. 48) und einiger Dimerer (vgl. Abb. 49) untersucht.

Die γ -Werte dieser Cyanine wurden experimentell aus makroskopischen Suszeptibilitäten dritter Ordnung, $\chi^{(3)}$ nach Gleichung (10), Kapitel 1.3., mittels Degenerate-Four-Wave-Mixing Experimenten (DFWM-Experiment, Kapitel 1.3.1.) bestimmt. Aus Löslichkeitsgründen wurde stets DMF als Lösungsmittel verwendet. Die Anregungswellenlänge betrug 1.064 μm (Nd:YAG-Laser). Die vermessenen Lösungen besaßen Konzentrationen von $c = 2 \cdot 10^{-2} - 6 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Nach WELSCHER und FELDNER^[154] besaßen die erhaltenen $\chi^{(3)}$ -Signale die gleiche Phase wie das Signal des Lösungsmittels DMF. Der $\chi^{(3)}$ -Wert für DMF bezieht sich auf den $\chi^{(3)}$ -Wert für Chloroform, der in der Literatur^[155] mit $-4.47 \cdot 10^{-14}$ esu angegeben und von WELSCHER und FELDNER^[154] als $-3.6 \cdot 10^{-14}$ esu mit dem

gleichen Vorzeichen wie Chloroform bestimmt wurde. Alle hier angegebenen γ -Werte der Cyanine sind Relativwerte zu dem Referenzwert^[155]. Der Einfluß der von WELSCHER und FELDNER^[154] bei allen Indocarbocyanin-Derivaten beobachteten Zweiphotonenfluoreszenzen auf das $\chi^{(3)}$ -Signal wurde durch das Anbringen eines Kantenfilters vor den Detektor unterdrückt^[154].

4.6.2.1. Cyanin-Stammverbindungen und π -substituierte Cyanin-Derivate

In Tab. 47 und 48 sind die längstwelligsten Absorptionsmaxima λ_{\max} für das jeweils verwendete Lösungsmittel, die zugehörigen Extinktionskoeffizienten ϵ_{\max} sowie die in DMF gemessenen γ -Werte und die mit MOPAC 6 (AM1-Parameter, FF-Methode) berechneten γ_{stat} -Werte mit den entsprechenden Vorzeichen zusammengestellt.

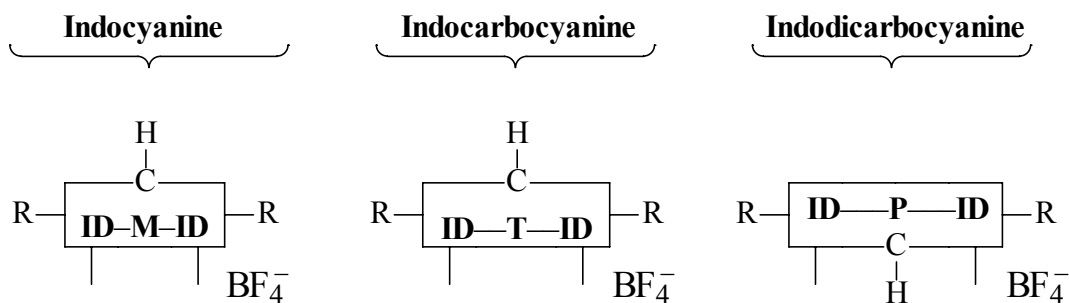


Abb. 48: Die in Tab. 47 aufgelisteten symmetrischen Indo-, Indocarbo- und Indodicarbocyanine in Kastenkurzschreibweise (vgl. Kapitel 2.2.).

Tab. 47: Experimentelle längstwellige Absorptionsmaxima λ_{\max} und ϵ_{\max} der Cyanin-Stammverbindung **24a** und ihrer Derivate mit symmetrisch π -substituierten Endgruppen (vgl. Abb. 48). Gemessene (DMF, $c = 2 \cdot 10^{-2} - 6 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $1.064 \mu\text{m}$) und mit MOPAC 6 (AM1) berechnete γ -Werte. Die vom Programmpaket MOPAC 6 ausgegebenen $1/6 \gamma_{\text{E4}}$ -Werte wurden verwendet.

Indo- cyanin	R	λ_{\max} (CH ₂ Cl ₂) [nm]	ϵ_{\max} (CH ₂ Cl ₂) [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	$\gamma \cdot 10^{36}$ [esu] (exp.)	$\gamma_{\text{stat}} \cdot 10^{36}$ [esu] MOPAC 6 (AM1)
24a	H–	438	36 600	–11	+7
59a		482	55 500	–759	+134
60		492	59 200	–1 270	+210
63a		468	60 100	–34	+134
64	NC–	466	67 700	–323	+147
65	O ₂ N–	468	73 500	---- ^{a)}	+128
66		476	60 000	–128	+203
67		476	64 400	---- ^{a)}	+312
68	H ₂ N–	486	57 500	---- ^{a)}	+267
69		500	57 700	–165	+345
70		464	63 100	–58	+110
71		474	61 400	---- ^{a)}	+151
90		458	51 800	---- ^{a)}	+40
91		474	50 000	---- ^{a)}	+74

^{a)} nicht vermessen

Tab. 48: Experimentelle längstwellige Absorptionsmaxima λ_{\max} und ϵ_{\max} der Cyanin Stammverbindungen **29** und **33a** und ihrer Derivate mit symmetrisch π -substituierten Endgruppen (vgl. Abb. 48). Gemessene (DMF, $c = 2 \cdot 10^{-2} - 6 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 1.064 μm) und mit MOPAC 6 (AM1) berechnete γ -Werte. Die vom Programmpaket MOPAC 6 ausgegebenen 1/6 γ -E4-Werte wurden verwendet.

Indocarbo- cyanin	R	λ_{\max} (CH ₂ Cl ₂) [nm]	ϵ_{\max} (CH ₂ Cl ₂) [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	$\gamma \cdot 10^{36}$ [esu] (exp.)	$\gamma_{\text{stat}} \cdot 10^{36}$ [esu] MOPAC 6 (AM1)
29a	H–	550	132 400	–116	–40
133 ^[56]		592	137 100	–726	+66
72	NC–	592	160 700	–540	+73
73		604	101 300	–686	+258
93		596	121 800	---- ^{a)}	+19

Indodicarbo- cyanin	R	λ_{\max} (MeOH) [nm]	ϵ_{\max} (MeOH) [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	$\gamma \cdot 10^{36}$ in esu (exp.)	$\gamma_{\text{stat}} \cdot 10^{36}$ in esu MOPAC 6 (AM1)
33a	H–	638	230 000	–747	–296
74		676	234 200	–1 524	–316
75	NC–	678	274 100	— ^{b)}	–324
76		692	209 800	–3 110	–120
95		680	212 700	–196	–325

^{a)} nicht vermessen, ^{b)} kein Signal beobachtet

Gemessene und berechnete γ -Werte weichen für die Cyanine der Indolreihe im Gegensatz zu den im letzten Kapitel betrachteten Cyaninen der Benzothiazolreihe sehr stark voneinander

ab. Können die zur γ -Wert-Berechnung verwendeten berechneten Molekülgeometrien als richtig vorausgesetzt werden (vgl. Kapitel 4.3., röntgenstrukturanalytische Betrachtungen), so muß bei der Beurteilung von experimentellen und berechneten γ -Werten das Resümee gezogen werden, daß das mir zu Verfügung gestandene Rechenprogramm im Gegensatz zu den Ergebnissen des vorherigen Kapitels hier die Chromophore nicht richtig "erkennt". Es ist für diese Cyaninklasse zur Vorhersage von γ -Werten ungeeignet. Dies äußert sich vor allem in den oftmals falschen Vorzeichen der theoretischen γ -Werte. Diese sind für die unsubstituierten Cyanine gerade noch akzeptabel, jedoch nicht für Derivate mit π -substituierten Endgruppen. (vgl. Tab. 47 und 48). Ein ähnliches Ergebnis wurde für diese Derivate bereits bei Berechnungen der längstwelligsten Absorptionsmaxima nach der CI-Methode mit VAMPC^[41] festgestellt (Kapitel 4.5.1. – 4.5.5.).

Die Analyse der Meßergebnisse für die Stammverbindungen **24a**, **29a** bzw. **33a** ergibt, wie bereits in Kapitel 4.6.1. für die Cyanine der Benzothiazolreihe erwartet und auch festgestellt, eine Steigerung der Beträge der γ -Werte mit der Anzahl der sich im Chromophor befindlichen π -Elektronen. In der Reihenfolge Indocyanin **24a**, Indocarbocyanin **29a**, Indodicarbocyanin **33a** wurden experimentell γ -Werte von $-11 \cdot 10^{-36}$, $-116 \cdot 10^{-36}$, $-747 \cdot 10^{-36}$ esu bestimmt. Die Einführung von π -Substituenten in die Endgruppen dieser Cyanine führt zu einer z.T. erheblichen Erhöhung der molekularen zweiten Hyperpolarisierbarkeit γ . Bei einer geeigneten Wahl des Substituenten R (vgl. Abb. 48) wie in den substituierten Indocyaninen **59a** bzw. **60** werden γ -Werte erreicht ($\gamma = -759 \cdot 10^{-36}$ bzw. $-1\,270 \cdot 10^{-36}$ esu), die vom Betrag her die der unsubstituierten höheren homologen Cyanin-Stammverbindungen **29a** und **33a** übertreffen. Dieser Effekt war aufgrund der konjugativen Ausdehnung der π -Systeme und einer Erhöhung der Elektronendichte im Chromophor (Rotverschiebung von λ_{\max} und Zunahme der Extinktionskoeffizienten ϵ_{\max}) zu erwarten.

Die Einführung eines Thienylrestes in die Endgruppen der Cyanin-Stammverbindungen **24a**, **29a**, **33a** bewirkt jedoch überraschenderweise keine Erhöhung des γ -Wertes, wie das Beispiel des Indodicarbocyanins **95** zeigt.

Der sehr schöne Effekt einer enormen γ -Wert Steigerung durch Styryl-Substitution der Cyaninendgruppen wie in **59a**, **60** konnte nur für die Indocyanin-Stammverbindung **24a** untersucht werden, da eine Synthese der entsprechenden Indocarbo- und Indodicarbocyanin-Derivate nicht zufriedenstellend gelang. Die Arylethenylierung (Cyanine **59a**, **60**) ruft eine

viel größere Steigerung der zweiten Hyperpolarisierbarkeit γ als die Arylethinylierung (Cyanine **63a**, **66**) hervor. Dafür zeichnen vermutlich erneut die besseren Transmissionseigenschaften elektronischer Effekte der Doppel- im Vergleich zur Dreifachbindung verantwortlich (vgl. Kapitel 4.5.3.).

In der Reihe der Phenylethynylsubstituenten fehlt zur genauen Analyse ihres Einflusses auf die γ -Werte der einzelnen Chromophore bedauerlicherweise ein Meßwert für das Indodicarbocyanin **75**. Die gemessenen γ -Werte dieser Substituentenklasse zeigen, daß *para*-ständige Gruppen im Phenylring des Phenylethynylsubstituenten die Nichtlinearität steigern können. Unter den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen γ -Werten hat das *p*-aminophenylethynylierte Indodicarbocyanin **76** mit $3\,110 \cdot 10^{-36}$ esu den größten Betrag, der damit auch etwa dreimal so groß ist, wie der des dimeren Indodicarbocyanins **113**. Dieser Wert übertrifft die bisher bekannten Beträge für Cyanine und Donor-Akzeptor substituierte Polyene ähnlicher Chromophorlänge^[154]. Einen Zusammenhang von BLA und 2. Hyperpolarisierbarkeit γ scheint es aufgrund sich kaum verändernder Bindungslängen in den Chromophoren hier kaum zu geben. Die γ -Werte werden vermutlich vornehmlich durch den Term der Einphotonenabsorption (γ_1 , Gleichung 19, Seite 18) verursacht. Die γ -Werte zeigen scheinbar nicht nur eine Steigerung mit der Anzahl der sich im Chromophor befindlichen π -Elektronen N beim Übergang vom Indo- **24a**, Indocarbo- **29a** zum Indodicarbocyanin **33a**. Es ist eine Tendenz zu erkennen, das bei vorgegebener Cyanin-Chromophorlänge und Art der π -Substituenten das längstwellige Absorptionsmaximum λ_{\max} mit den ermittelten γ -Wert in Zusammenhang steht (vgl. Tab. 47, 48). Diese Hypothese bedarf aber noch weiterer Untersuchungen.

4.6.2.2. Dimere Cyanine

Die Befunde, daß die Vorhersage der γ -Werte durch das Programmpaket MOPAC für die hier behandelten Farbstoffe versagt, gilt auch für die dimeren Cyaninen (vgl. Tab. 49).

Sechs Dimere wurden im Hinblick auf ihre molekulare zweite Hyperpolarisierbarkeit γ untersucht. Aus systematischen Gründen wurden jeweils dimere Indo-, Indocarbo- und

Indodicarbocyanine mit Tolan- bzw. Thienylbrücke (**106**, **112**, **113** bzw. **115**, **119**, **120**) gewählt (vgl. Abb. 49).

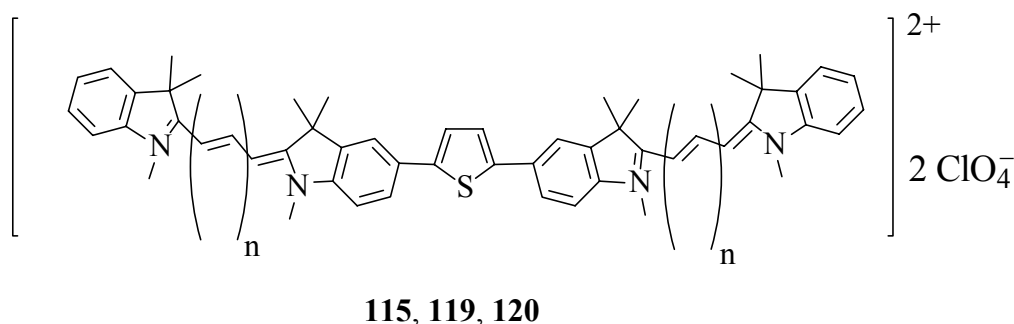
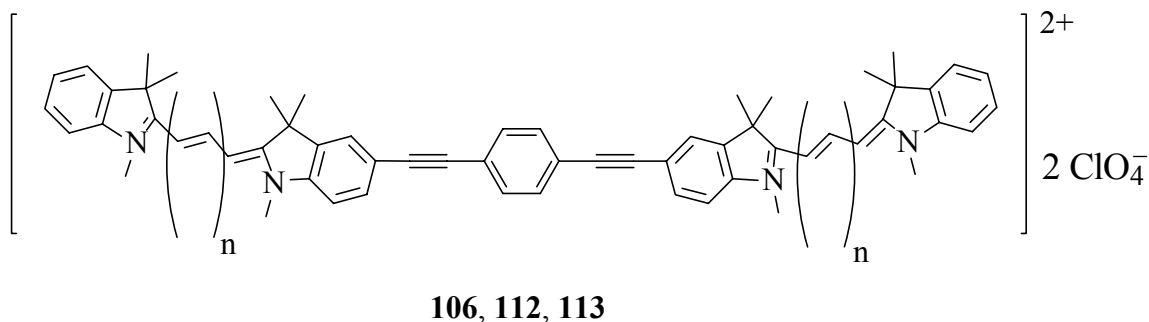


Abb. 49: Allgemeine Strukturen der in Tab. 49 aufgelisteten dimeren Indo- ($n = 0$), Indocarbo- ($n = 1$) und Indodicarbocyanine ($n = 2$).

Die bislang vermessenen dimeren Cyanine weisen nicht die erhofften hohen γ -Werte auf. Das dimere Indodicarbocyanin **113** besitzt einen γ -Wert von $-1\,290 \cdot 10^{-36}$ esu. Dieser ist nicht einmal doppelt so groß wie der der Stammverbindung **33a** ($\gamma = -747 \cdot 10^{-36}$ esu). Einzig das dimere Indocyanin **106** hat einen γ -Wert von $-1\,250 \cdot 10^{-36}$ esu, der Fünzigfach über dem der Summe der γ -Werte seiner monomeren Einheiten liegt. In der homologen Reihe der thienylverbrückten Dimere wurde nur das dimere Indocyanin **115** vermessen. Sein γ -Wert von $-40 \cdot 10^{-36}$ esu ist gegenüber **106** nur annähernd doppelt so groß wie die Summe der γ -Werte seiner Partialchromophore. Wiederum bewirkt die Thienyl-Substitution keine Erhöhung der zweiten Hyperpolarisierbarkeit γ .

Tab. 49: Experimentelle längstwellige Absorptionsmaxima λ_{\max} und ϵ_{\max} der dimeren Cyanine **106**, **112**, **115**, **119** in CH_2Cl_2 und **113**, **120** in MeOH (vgl. Abb. 49); gemessene (DMF, $c = 2 \cdot 10^{-2} - 6 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $1.064 \mu\text{m}$) und mit MOPAC 6 (AM1) berechnete γ -Werte. Die vom Programmpaket MOPAC 6 ausgegebenen $1/6 \gamma\text{-E4}$ -Werte wurden verwendet.

Dimer	n	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max} [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]	$\gamma \cdot 10^{36}$ [esu] (exp.)	$\gamma_{\text{stat}} \cdot 10^{36}$ [esu] MOPAC 6 (AM1)
106	0	462	112 000	−1250	+203
112	1	578	265 200	−850	+125
113	2	666	494 100	−1290	−396
115	0	480	94 600	−40	+161
119	1	598	193 200	---- ^{a)}	+129
120	2	692	314 000	---- ^{a)}	−245

^{a)} nicht vermessen

5. Zusammenfassung

Um Farbstoffe gezielt für bestimmte Photonik-Anwendungen zu entwickeln, bedarf es eines genauen Verständnisses zwischen Molekülstrukturen und deren (elektro)optischen Eigenschaften. Aktuell werden besonders auf dem Gebiet der nichtlinearen Optik (NLO) von den Entwicklern photonischer Bauteile Materialien gefordert, die sehr hohe NLO-Aktivitäten aufweisen. Sind gegenwärtig die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zwischen Molekülstruktur und geforderter hoher erster Hyperpolarisierbarkeit β weitgehend verstanden, so gilt dies noch nicht uneingeschränkt für die zweite Hyperpolarisierbarkeit γ . Bekannt ist, daß besonders Cyanine infolge hoher Beweglichkeit ihrer π -Elektronen im Chromophor stark polarisierbar und optisch leicht anregbar sind und daher eine hohe zweite Hyperpolarisierbarkeit γ aufweisen. Durch experimentelle Untersuchungen werden im Verlauf dieser Arbeit die Zusammenhänge von Molekülstruktur, linear optischer Eigenschaften und zweiter Hyperpolarisierbarkeit γ von systematisch substituierten Cyaninen betrachtet.

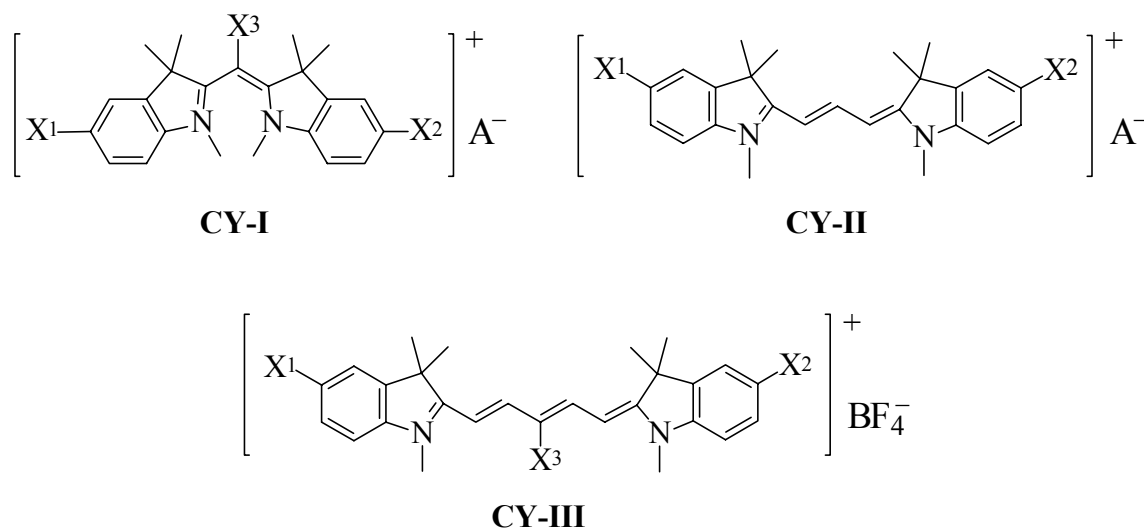
Dabei wurden über 60 bisher nicht beschriebene und z.T., für diese Farbstoffklasse, neuartig substituierte Cyanin-Derivate oder neuartige Oligomere von Cyanin-Stammverbindungen unterschiedlicher Kettenlängen hergestellt und vollständig charakterisiert.

Primäres Ziel meiner Arbeit war die Synthese und Charakterisierung halogenierter und π -substituierter Indo- (**CY-I**), Indocarbo- (**CY-II**) und Indodicarbocyanine (**CY-III**) sowie der durch ihre Verknüpfung über π -Brücken resultierenden oligomeren Cyanine (**CY-IV**). Zusätzlich sind Cyanine mit Benzothiazol- und Indolinendgruppen und Cyanine mit Benzothiazolendgruppen und deren *meso-Aza*-Derivate hergestellt und charakterisiert worden (**CY-IV – VI**). Eine übersichtliche Wiedergabe der teilweise recht komplexen Cyaninstrukturen erlaubt die vereinfachte Darstellung durch die in Kapitel 2.2. entwickelte "Kastenkurzschreibweise". Die Entwicklung neuartiger, durch π -Systeme erweiterte Cyanine und der neuartigen oligomeren Cyanine als NLO-Phore sowie die Untersuchungen ihrer linear und nichtlinear optischen Eigenschaften bilden Eckpfeiler dieser Arbeit.

Synthesekonzepte

Halogensubstituenten können in die Cyanine mit Indolinendgruppen zum Erhalt endgruppenhalogenierter Cyanine **CY-I** – **CY-III** generell über geeignete Synthone, d.h. indirekt eingeführt werden (**24b**, **24c**, **29b**, **30a**, **30b**, **30c**, **33b**, **33c**, **35a**, **35b**, vgl. Kapitel 3.3.1. – 3.3.3.). Einen sehr viel eleganteren Weg stellen hingegen die z.T. erstmals für Cyanine gelungen direkten Endgruppenbromierungen (**43**, **44**, **56a**, **57**) und -iodierungen (**45a**, **45b**, **46**) dar, die in guten bis sehr guten Ausbeuten erfolgten (vgl. Kapitel 3.5.) und diese erstmals beschriebenen Farbstoffe lieferten. Zusätzlich zu diesen **endgruppen-**halogenierten Cyaninen wurden auch hier erstmals beschriebene **kettenbromierte** und -iodierte Indocyanine durch geeignete Reaktionsbedingungen hergestellt. Die Bromierung der Indocyanin-Stammverbindung **24a** unter Bildung des Tribrom-Derivats **51** gelang nur indirekt über eine Allenvorstufe (**42b**), während die *meso*-iodierten Indocyanine **49** und **50** durch direkte Iodierung der Chromophore zugänglich waren. Ebenfalls über eine Halogenierung der Indocyanin-Stammverbindung **24a** ist das *meso*-fluorierte Indocyanin **48** in befriedigenden Ausbeuten erstmals direkt erhalten worden (vgl. Kapitel 3.5.).

Die oben beschriebenen Brom- und Iod-Derivate der Indo- (**CY-I**), Indocarbo- (**CY-II**) und Indodicarbocyanine (**CY-III**) waren wichtige Schlüsselverbindungen auf dem Wege zu den neuartigen und erstmals beschriebenen π -substituierten Cyaninen und zu ebenfalls erstmals beschriebenen neuartig verbrückten oligomeren Cyaninen **CY-IV** und **CY-V**. C–C-Kupplungsreaktionen zur Anknüpfung von Doppel- und Dreifachbindungen sowie von Heteroaromaten können mittels palladiumkatalysierten Reaktionen vom HECK-, HAGIHARA- und STILLE-Typ (vgl. Kapitel 3.6.) mit guten Ausbeuten durchgeführt werden (**CY-I** – **CY-III**). Indo-, Indocarbo- und Indodicarbocyanine mit π -substituierten Endgruppen waren über Kreuzkupplungen nach HAGIHARA- und STILLE zugänglich. Bei Indocyaninen gelang eine Einführung von π -Substituenten in die Endgruppen auch mit Hilfe der HECK-Reaktion. Indodicarbocyanine mit π -Substituenten in der Cyaninkette ließen sich mit allen drei genannten Typen palladiumkatalysierter Reaktionen erhalten. Eingeführt wurden:

Indo-, Indocarbo- und Indodicarbocyanine

A) Halogen-Derivate (erfolgt keine Substitutionsangabe ist X^1 , X^2 oder $X^3 = H$)

CY-I: $X^1 = Cl$ o. Br (**24b**, **24c**); $X^1 = Cl$, $X^2 = Br$ (**44**); $X^1 = Cl$, $X^2 = I$ (**47a**, **47b**); X^1 , $X^2 = Br$ (**43**); $X^1 = Br$, $X^2 = I$ (**46**); X^1 , $X^2 = I$ (**45a**, **45b**); $X^3 = F$ (**48**); X^1 , X^2 , $X^3 = I$ (**49**); $X^1 = Cl$, X^2 , $X^3 = I$ (**50**); X^1 , X^2 , $X^3 = Br$ (**51**); $A^- = BF_4^-$ (**45b**, **47b**, **48**, **49**, **50** = ClO_4^- , **51** = Br^-).

CY-II: X^1 , $X^2 = I$ (**29b**); $X^1 = Cl$ o. Br o. I (**30a**, **30b**, **30c**); X^1 , $X^2 = Br$ (**56a**); $X^1 = Cl$, $X^2 = Br$ (**57**); $A^- = BF_4^-$ (**56a** = ClO_4^-).

CY-III: X^1 , $X^2 = I$ o. Br (**33b**, **33c**); $X^1 = Br$, I (**35a**, **35b**).

B) π -substituierte Derivate

CY-I ($X^3 = H$): X^1 , $X^2 = Phenylethenyl$ (**59a**, **59b**, **60**); $X^1 = Br$, $X^2 = Phenylethenyl$ (**61**); $X^1 = Phenylethynyl$, $X^2 = Phenylethenyl$ (**78**); $X^1 = Cl$ o. H o. $Ethynyl$, $X^2 = Ethynyl$ (**79**, **80**, **81**, **82**, **83**, **85**, **84**); X^1 , $X^2 = Phenylethynyl$ (**63a**, **63b**, **64**, **65**, **66**, **67**, **68**, **69**); $X^1 = Br$, $X^2 = Phenylethynyl$ (**77**); X^1 , $X^2 = Hetarylethynyl$ (**70**, **71**); $X^1 = H$, $X^2 =$

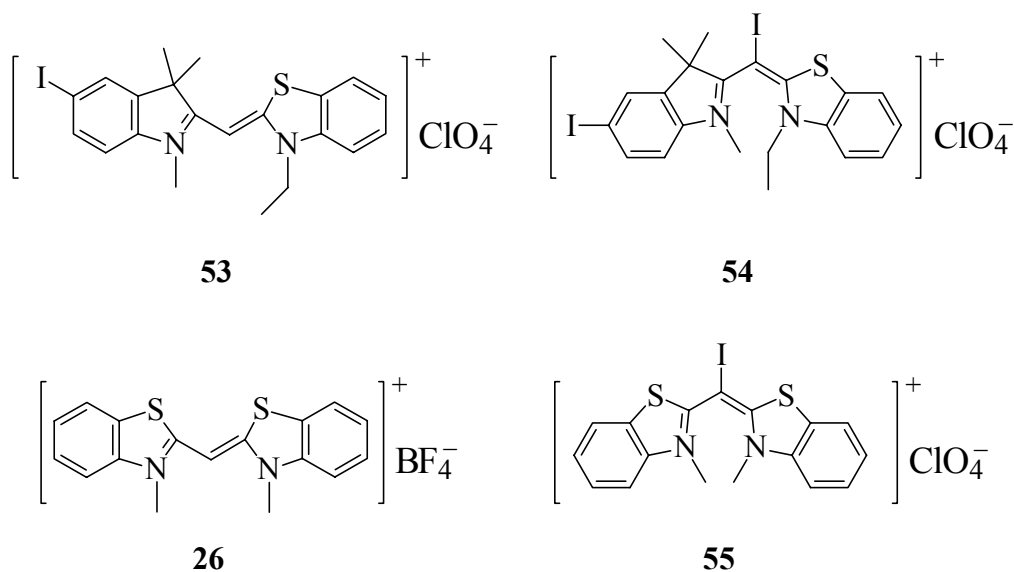
Thienyl (**92**); $X^1, X^2 = \text{Pyridyl}$ (**90**); $X^1, X^2 = \text{Thienyl}$ (**91**); $A^- = \text{BF}_4^-$ (**63b** = ClO_4^- , **59b** = Pikrat).

CY-II: $X^1, X^2 = \text{Ethynyl}$ (**86, 87**); $X^1, X^2 = \text{Phenylethynyl}$ (**72, 73**); $X^1, X^2 = \text{Thienyl}$ (**93**); $X^1 = \text{H}, X^2 = \text{Thienyl}$ (**94**); $A^- = \text{BF}_4^-$ (**87** = ClO_4^-).

CY-III: $X^3 = \text{H}, X^1, X^2 = \text{Phenylethynyl}$ (**74, 75, 76**); $X^3 = \text{H}, X^1, X^2 = \text{Thienyl}$ (**95**); $X^1, X^2 = \text{H}, X^3 = \text{Phenylethynyl}$ (**96, 97, 98**); $X^1, X^2 = \text{H}, X^3 = \text{Phenylethynyl}$ (**99, 100**); $X^1, X^2 = \text{H}, X^3 = \text{Thienyl}$ (**101**).

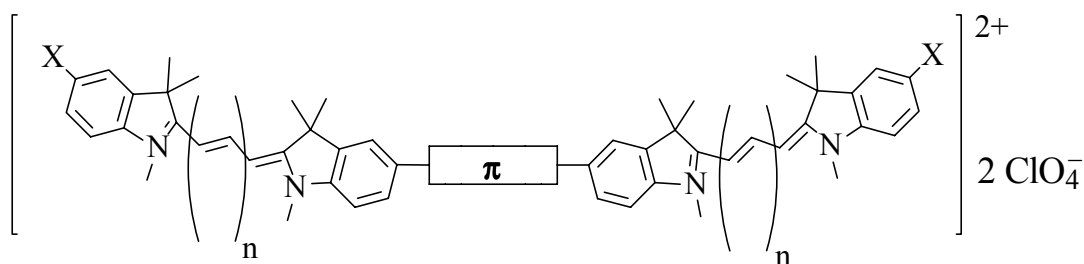
Indothia- und Thiacyanine

Neben der Direktiodierung reiner Indocyanine (**CY-I**) konnte gezeigt werden, daß sich die Indothiacyanin-Stammverbindung **25** erstmals sowohl nur endgruppen- als auch endgruppen- und ketteniodieren ließ (**53** und **54**). Von einem Thiacyanin (**26**) wurde durch Direktiodierung ebenfalls erstmals das *meso*-Iod-Thiacyanin **55** gewonnen (vgl. Kapitel 3.5.). Insbesondere die *meso*-iodierten Cyanine **54** und **55** zeichnen sich durch die substituentenbedingten Änderungen ihrer Eigenschaften aus.



Oligomere Cyanine

Nicht nur die einfachen π -Substitutionen konnten im Rahmen dieser Arbeit an Cyaninen mit Indolinendgruppen mittels palladiumkatalysierten Kupplungsreaktionen z.T. erstmals durchgeführt werden. Es wurden über diese Kupplungsreaktionen auch erstmals neuartig verbrückte Cyanine gewonnen. Die Synthesen dieser oligomeren Cyanine **CY-IV** verliefen durch Kupplungsreaktionen vom HAGIHARA- bzw. STILLE-Typ gut und lieferten befriedigende bis gute Ausbeuten (vgl. Kapitel 3.7.). Von den Cyanin-Stammverbindungen mit Indolinendgruppen **24a**, **29a**, **33a** konnten zehn bisher noch nicht beschriebene endgruppenverbrückte Dimere gewonnen werden (**CY-IV**).



CY-IV

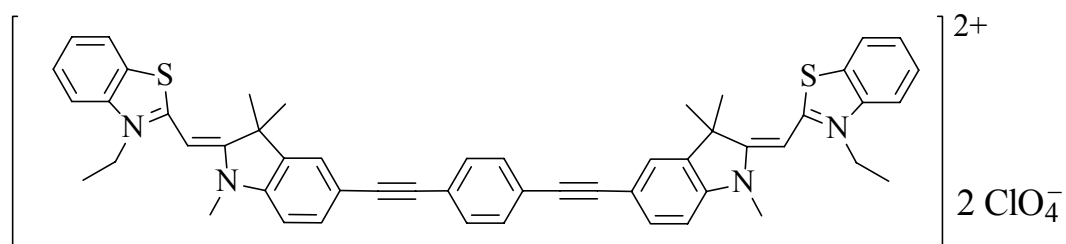
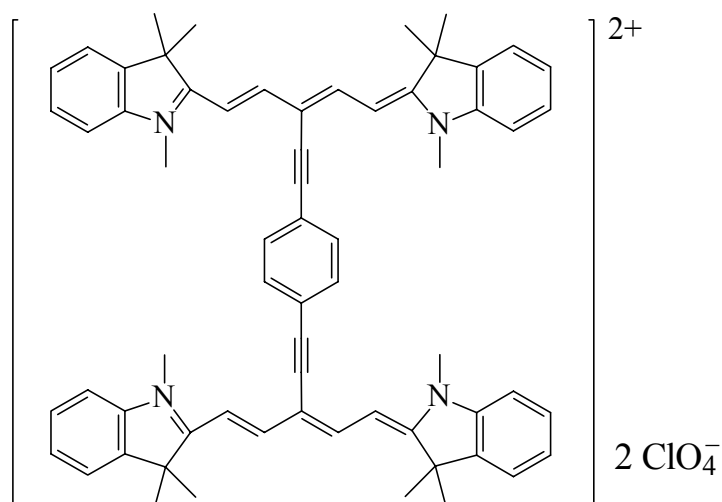
π -Brücken in den Dimeren **CY-IV**:

$n = 1$: $X = \text{H}$ o. Cl , $\pi = \equiv\text{-1,4-Ph-}\equiv$ (**106**, **107**); $X = \text{H}$, $\pi = \equiv\text{-1,3-Ph-}\equiv$ (**108**); $X = \text{Cl}$,
 $\pi = \equiv\text{-4,4'-(1,1'-Ph-Ph)-}\equiv$ (**109**); $X = \text{H}$ o. Cl , $\pi = \text{2,5-Thienyl}$ (**115**, **116**).

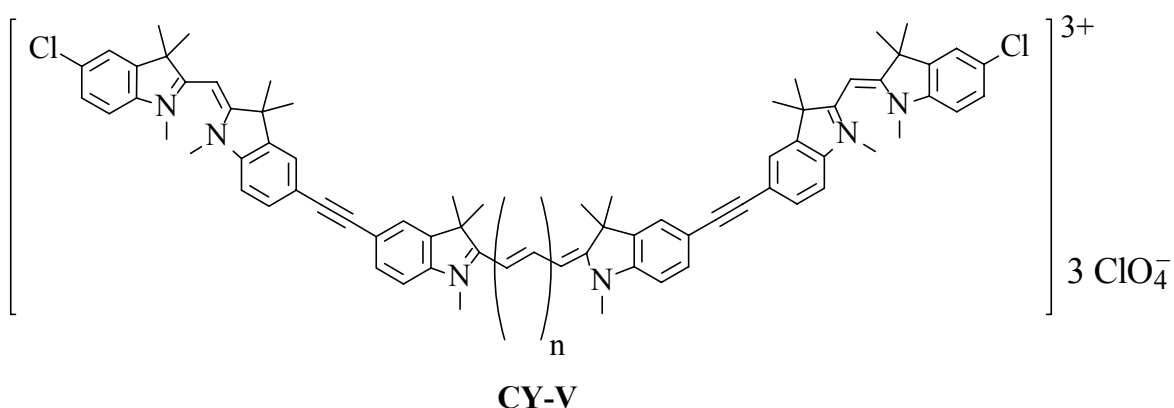
$n = 2$: $X = \text{H}$, $\pi = \equiv\text{-1,4-Ph-}\equiv$ (**112**); $X = \text{H}$, $\pi = \text{2,5-Thienyl}$ (**119**).

$n = 3$: $X = \text{H}$, $\pi = \equiv\text{-1,4-Ph-}\equiv$ (**113**); $X = \text{H}$, $\pi = \text{2,5-Thienyl}$ (**120**).

Zusätzlich konnte gezeigt werden, daß über Kupplungsreaktionen nach HAGIHARA ein noch nicht beschriebenes dimeres Indothiacyanin (**110**) in befriedigenden Ausbeuten und ein neuartig kettenverbrücktes ebenfalls noch nicht beschriebenes dimeres Indodicarbocyanin (**114**) zugänglich sind.

**110****114**

Als eine weitere neue Klasse oligomerer Cyanine lassen sich über palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen nach HAGIHARA Trimere gewinnen. Es wurden drei dieser Vertreter hergestellt und vollständig charakterisiert (**CY-V**). Das Trimer **121** setzt sich aus drei ethinylverbrückten Indocyanin-Teilchromophoren zusammen. Die Trimere **122** und **123** bestehen aus unterschiedlichen Chromophoren. Der jeweils zentrale Indocarbocyanin- (**122**) bzw. Indodicarbocyanin-Teilchromophor (**123**) trägt in diesen Trimeren zwei über Ethinylbrücken angebundene Indocyanin-Teilchromophore (**CY-V**).

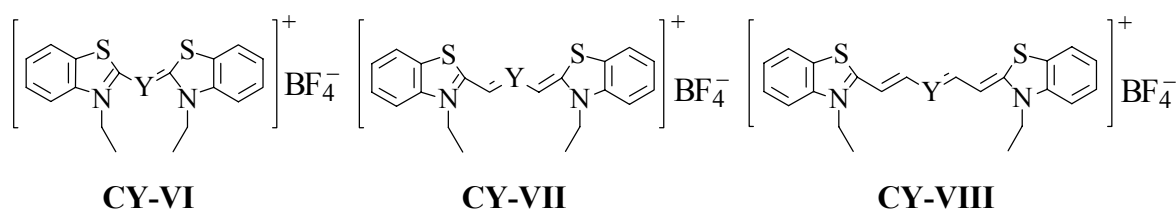


Vinyleinheiten n in **CY-V**:

$n = 1$: **121**; $n = 2$: **122**; $n = 3$: **123**

Meso-Aza-Cyanine

Zur Untersuchung ihrer linear und nichtlinear optischen Eigenschaften sind zusätzlich zu den Cyaninen mit Indolinendgruppen Cyanine mit reinen Benzothiazolendgruppen synthetisiert worden. Sowohl die literaturbekannten Stammverbindungen (**27a**, **28**, **32**) als auch deren teilweise literaturbekannten *meso-Aza*-Derivate (**37**, **38**, **40**) wurden hergestellt und vollständig charakterisiert (vgl. Kapitel 3.4.).



meso-Substituenten Y :

CY-VI: $Y = C-H$ (**27a**); $Y = N$ (**37**).

CY-VII: $Y = C-H$ (**28**); $Y = N$ (**38**).

CY-VIII: $Y = C-H$ (**32**); $Y = N$ (**40**).

Mit dem hier verwendeten Gegenion Tetrafluoroborat waren nur das *meso-Aza*-Thiacarbocyanin **38** und das *meso-Aza*-Thiadicarbonocyanin **40** noch nicht beschrieben.

Massenspektrometrisches Verhalten monomerer und oligomerer Cyanine

Bei der massenspektrometrischen Charakterisierung der in dieser Arbeit hergestellten Cyanine, die generell mit der FAB-Methode (Fast Atom Bombardment) erfolgte, wurde neben einer beobachtbaren Aggregatbildung aus Kationen und Anionen (Clusterbildung) für einige Cyanine das Auftreten von Molekülionen der Form $[M]^+$ nachgewiesen (vgl. Kapitel 4.2.1.). Als FAB-spezifisches Verhalten konnte gezeigt werden, daß die Cyanine unter den Bedingungen im Massenspektrometer FAB-induzierten Reaktionen in kondensierter Phase unterworfen sind, die zu Abspaltungen von Alkylgruppen in den Kationen führen.

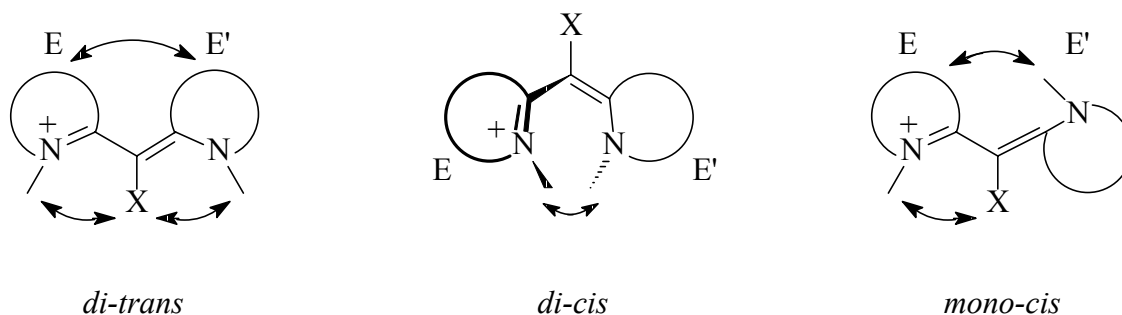
Neben solch einfachen Reaktionen ist weiterhin ein ebenfalls auf diesen Reaktionen beruhendes besonderes massenspektrometrisches Verhalten von oligomeren Cyaninen untersucht worden.

Nicht nur einfach positiv geladene Clusterionen, bestehend aus den mehrfach geladenen Kationen und der entsprechenden Anzahl an Anionen, sondern auch einfach positiv geladenen Kationen, deren Massenzahl um eins bzw. zwei Masseneinheiten gegenüber der der entsprechenden Di- oder Tri-kationen vermindert ist, konnten beobachtet werden (vgl. Kapitel 4.2.2.). Als Ergebnis dieser Beobachtungen von "Monokationen" der an sich mehrfach geladenen Kationen wurde eine allenbildende Deprotonierung durch FAB-induzierte Reaktionen in kondensierter Phase nachgewiesen.

Ungewöhnlich für FAB-Spektren mehrfach geladener ionischer Verbindungen war der Nachweis von Biskationen mit signifikanter Intensität.

Röntgenstrukturuntersuchungen, Konformationsverhalten, NMR-spektroskopische Eigenschaften, berechnete Molekülgeometrien

Entscheidend für den Zusammenhang zwischen Struktur und Farbe sowie für andere Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der Cyanine ist die Konformation der jeweiligen Chromophore. Bekannt ist, daß die Cyanin-Stammverbindungen in **CY-II** und **CY-III** in einer *all-trans* Konformation vorliegen. Nachgewiesen werden konnte anhand einer Röntgenstrukturanalyse des *meso*-phenylethinylierten Indodicarbocyanins **97** (**CY-III**), daß solche Cyanine ohne besonders große sterische Hinderung des Chromophors ebenfalls die *all-trans* Konformation einnehmen (vgl. Kapitel 4.3.3.). Kurzkettige Cyanine der Klasse **CY-I** sowie die Kationen der Cyanine **26**, **55**, **53** und **54** können hingegen prinzipiell, je nach Größe ihrer Endgruppen E, E' und/oder des Substituenten X, eine planare *di-trans*, eine planare *mono-cis* oder eine getwistete *di-cis* Konformation einnehmen:



Durch die Röntgenstrukturanalysen der **CY-I**-Indocyanine **48**, **49**, **59b**, und **63b** konnte auf ein generelles Vorliegen der *di-cis* Konformation von Indocyaninen in kristalliner Form geschlossen werden (vgl. Kapitel 4.3.1.). Anhand kristallographischer Daten von gewonnenen Kristallen der Indothiacyanine **53**, **54** und des Thiacyanins **55** wurde gezeigt, daß die Chromophore der in der Cyaninkette unsubstituierten Kationen dieser Cyanine im Kristall in der *di-trans* und die ketteniodierten Kationen (**54**, **55**) in der *di-cis* Konformation vorliegen (vgl. Kapitel 4.3.2.). In letzteren Cyaninen erfahren die Chromophore durch den sperrigen Iodsubstituenten eine Inversion.

Gut konnten die durch Röntgenstrukturdaten erhaltenen Bindungslängen, Bindungswinkel und Diederwinkel der Cyaninkationen durch semiempirische Rechenverfahren

(MOPAC 6^[40a] oder VAMPC^[41] mit AM1- oder PM3-Parametrisierung) vorhergesagt bzw. wiedergegeben werden (vgl. Tab. 26 und 27).

Wiesen kristallographisch untersuchte Cyaninkationen Atome wie Iod oder Schwefel auf und bildete Perchlorat das Anion (**49**, **53**, **54**, **55**), so resultierten nachweislich hoch geordnete Kristalle. Diese Ordnungen beruhen auf inter- und/oder intramolekulare Iod–Sauerstoff-, Iod–Chlor-, Schwefel–Sauerstoff- oder Iod–Iod-Wechselwirkungen (vgl. Abb. 23–25).

Durch NMR-spektroskopische Experimente konnte erstmals die in Lösung vorliegende Konformation der Indocyanine **CY-I** nachgewiesen werden. Mittels eines NOE-Experiments an dem Indocyanin **24a** und durch die Ausnutzung von beobachtbaren ¹⁹F-¹H- und ¹⁹F-¹³C-Kopplungen im *meso*-fluorierten Indocyanin **48** ist im Rahmen dieser Arbeit der eindeutige Beweis erbracht worden, daß die Indocyanine **CY-I** auch in Lösung die *di-cis* Konformation einnehmen (vgl. Kapitel 4.4.1.).

Es wurde nachgewiesen, daß ein Iodsubstituent in der *meso*-Position des Indo- (**49**), Indothia- (**54**) und des Thiacyanins (**55**) auf die ¹³C-NMR chemischen Verschiebungen der Kettenkohlenstoffe verglichen zu den unsubstituierten Cyaninen einen sehr starken Einfluß hat. Erwartungsgemäß ist der Einfluß auf das den Iodsubstituenten tragenden *meso*-Kohlenstoff am größten. In **55** resultiert daraus eine ¹³C-NMR-chemische Verschiebung von 28.9 ppm für diesen sp²-hybridisierten Kern (Kapitel 4.4.2.).

Die Gegenüberstellung berechneter Elektronendichten (MOPAC 6^[40a], AM1) von Chromophorkohlenstoffen und deren ¹³C-NMR chemischen Verschiebungen, führte zu einer nahezu linearen Abhängigkeit. Diese Korrelation gilt sowohl für die Indo-, Indocarbo- bzw. Indodicarbocyanin-Stammverbindungen **24a**, **29a** bzw. **33a** (vgl. Kapitel 4.4.3.2.), für die *meso*- π -substituierten Indodicarbocyanine **96**, **99** und **101** als auch für die endgruppen- π -substituierten Indocyanine **63a**, **64**, **65**, **66** und **69**. Es ließ sich bei den Untersuchungen sowohl durch Messungen als auch Rechnungen ein Substituenteneinfluß auf die ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffe in der Cyaninkette über große Entfernung nachweisen (vgl. Kapitel 4.4.4.).

Absorptionseigenschaften

Der Einfluß von Substituenten auf die Farbigkeit eines Cyanins ist um so größer, je näher dieser dem Chromophor räumlich ist und diesen stören kann. Die in dieser Arbeit hergestellten Cyanine der Benzothiazolreihe und deren *meso*-Aza-Derivate (**CY-VI** – **CY-VIII**) zeigten beim Vergleich der Absorptionseigenschaften beim Übergang vom unsubstituierten Cyanin zum jeweiligen *meso*-Aza-Derivat sehr starke Veränderungen: Hypsochromie beim Übergang **27a** zu **37**, Bathochromie beim Übergang **28** zu **38** und Hypsochromie beim Übergang **32** zu **40**. Diese Verschiebungen der längstwelligsten Absorptionsmaxima entsprechen den Farbregeln^[149] und werden infolge einer Störung des idealen Cyaninzustands durch den *meso*-Stickstoff immer von einer Hypochromie begleitet (vgl. Kapitel 4.5.1.).

Die Einführung von Halogenen in die Endgruppen und die *meso*-Position von Cyaninen der Klasse **CY-I** führt ebenfalls zu Änderungen der Absorptionseigenschaften (vgl. Kapitel 4.5.1.). Die Einführung von Halogenen in die *meso*-Position und die dadurch bewirkte zunehmende Verdrillung des Indocyanin-Chromophors mit wachsender *meso*-Halogengröße führte dazu, das im Indocyanin **49** durch Iodsubstituenten in den Endgruppen und in der *meso*-Position eine Rotverschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande um bis zu 100 nm gegenüber der Stammverbindung **24a** erzielt werden kann. Diese Bathochromie geht einher mit einer Farbaufhellung, d.h. einer Abnahme der Absorptionsintensität. Berechnungen von längstwelligsten Absorptionsmaxima nach dem PPP-Verfahren ergaben für die Halogenderivate des Indocyanins **24a** eine befriedigende Vorhersagemöglichkeit. Rechenergebnisse nach der CI-Methode sind dagegen nicht aussagekräftig (vgl. Tab. 35).

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß die Einführung von π -Substituenten in die konjugationsfähigen 5,5'-Positionen von Cyaninendgruppen (**CY-I** – **CY-III**) und die damit verbundene Erweiterung des π -Systems infolge einer Erhöhung der Elektronendichte im Chromophor zu einer Rotverschiebung der längstwelligsten Absorptionsmaxima bei gleichzeitiger Farbvertiefung gegenüber den Stammverbindungen führt (vgl. Kapitel 4.5.3., Tab. 37). Diese Erhöhung der Elektronendichte im Chromophor kann einen sehr großen Einfluß auf das längstwellige Absorptionsmaxima haben. Beispielsweise wird beim Einführen von *p*-Amino-phenylethynylsubstituenten in **69** (X^1 und X^2 in **CY-I**) die

längstwellige Absorption der Stammverbindung **24a** um 62 nm zu längeren Wellenlängen verschoben. Die Intensität der Absorption nimmt bei *p*-Nitro-phenylethynylsubstituenten in **65** (X^1 und X^2 in **CY-I**) um $36\,900\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ gegenüber der Stammverbindung **24a** zu, womit deren Wert verdoppelt wird. Für die π -substituierten Cyanine **CY-II** und **CY-III** sind Verschiebungswerte ähnlicher Größenordnung ermittelt worden. Die theoretische Vorhersage der längstwelligen Absorptionsmaxima lieferte für diese Cyaninsysteme mittels des PPP-Verfahrens eine befriedigende Übereinstimmung mit experimentell bestimmten Werten. Die CI-Methode ist dagegen wiederum zur Vorhersage der längstwelligen Absorptionsmaxima dieser Cyaninsysteme nicht geeignet.

Für die *meso*- π -substituierten Indodicarbocyanine der Klasse **CY-III** ist ein großer Substituenteneinfluß auf die Farbeigenschaften nicht auszumachen (vgl. Kapitel 4.5.4.). Dies ist vermutlich die Folge einer fehlenden Konjugationsfähigkeit zwischen Cyaninkette und π -Substituenten.

Das Absorptionsverhalten der konjugationsfähigen oligomeren Cyanine (**CY-IV**, **CY-IV**) zeigt, analog den π -substituierten Monomeren, ebenfalls Batho- und begleitende Hyperchromie. Letztere ist bei geeigneter π -Brückenwahl noch stärker ausgeprägt als bei den π -substituierten Monomeren (**CY-I** – **CY-III**). Es konnte gezeigt werden, daß sich einige dieser oligomeren Cyanine durch formale in monomere Einheiten zerlegen lassen, von denen die Absorptionsdaten bekannt sind oder in dieser Arbeit ermittelt wurden. Bei alleiniger Betrachtung der Extinktionskoeffizienten von Oligomeren und ihren aus den formalen Schnitten zuzuordnenden Monomeren, läßt sich die Erkenntnis gewinnen, daß die Summe der Extinktionskoeffizienten der monomeren Einheiten fast immer kleiner ist als die des zugehörigen Absorptionsmaximums des Oligomers. Die Ausnahme bilden dabei das Dimer mit Thienylbrücke **119** (vgl. Tab. 42) und das Trimer **122** im kurzwelligen Absorptionsmaximum (vgl. Tab. 44). Die mit dem PPP-Verfahren durchgeführten Berechnungen der längstwelligen Absorptionsmaxima für einige dimere Cyanine geben zumindest den Trend der Meßwerte wieder (vgl. Tab. 41).

Das dimere Indocyanin **108** mit nicht konjugationsfähiger π -Brücke zeigt gegenüber der Summe der monomeren Partialchromophore kaum Batho- und nur leichte Hyperchromie. Bei dem konjugationsfähigen Isomer **106** wird dagegen starke Batho- und Hyperchromie beobachtet. Diese Befunde sprechen für Wechselwirkungen zwischen den Partial-

chromophoren in den konjugationsfähigen Cyaninen. Die Natur dieser Wechselwirkung könnte von exzitonischer Art sein.

In den zwei gemischten trimeren Cyaninen **122**, **123** sind die längstwelligen Absorptionsmaxima der monomeren Teilchromophore einzeln nachweisbar. Durch die Kombination von zwei Indocyanineinheiten mit gelber Lösungsfarbe und einer Indodicarbocyanineinheit mit blauer Lösungsfarbe in **123** wird durch Mischen eine leuchtend grüne Lösungsfarbe generiert.

Nichtlinear optische Eigenschaften

Für die Cyanine der Benzothiazolreihe und deren *meso-Aza*-Derivate (**CY-VI** – **CY-VIII**) konnte nachgewiesen werden, daß die von GORMAN und MARDER^[30] vorhergesagten Unterschiede in den γ -Werten vergleichbarer Derivate zutreffen (Kapitel 4.6.1.). Infolge einer größeren Bindungslängenalternanz (BLA, vgl. Kapitel 1.3.2, Abb. 1) in den *meso-Aza*-Derivaten **37**, **38** und **40** lieferten diese im Vergleich zu den C–H Stammverbindungen **27a**, **28**, **32** betragsmäßig den jeweils kleineren γ_{stat} -Wert. In den *meso-Aza*-Cyaninen führt der Stickstoffsubstituent zu einer Störung des maximalen Bindungsausgleichs. Das *meso-Aza*-Thiacyanin **37** weist als einzige Verbindung einen positiven γ_{stat} -Wert auf, obwohl für ideale Cyanine mit einer BLA um Null nur negative γ_{stat} -Werte erwartet werden (vgl. Abb. 1). Die über **FWM** (CARS) erhaltenen γ_{stat} -Werte korrelieren erwartungsgemäß mit der π -Elektronenzahl N des Chromophors: $\gamma_{\text{stat}} \propto N^8$.

Die mit MOPAC 93 und MOPAC 6 errechneten γ_{stat} -Werte erlauben verlässliche Vorhersagen bei den Cyaninen der Benzothiazolreihe: Nicht nur die Größenordnungen, sondern auch die Vorzeichen werden korrekt prognostiziert (vgl. Tab. 46).

Anders ist dies bei den Cyaninen der Indolreihe: Hier stimmen die mit MOPAC 6 berechneten mit den gemessenen γ -Werten nur unbefriedigend überein (vgl. Tab. 47, 48 und 49).

Mittels **DFWM**-Experimenten wurden γ -Werte der Stammverbindungen **24a**, **29a** und **33a**, von π -substituierten Cyaninen der Klassen **CY-I** – **CY-III** sowie einiger Dimerer (**CY-IV**) bestimmt.

Die NLO-Aktivitäten der dimeren Cyanine entsprachen leider meist nicht den Erwartungen (vgl. Tab. 49). Der "beste" Vertreter der Dimeren, das dimere Indocyanin mit "Tolanbrücke" **106**, lieferte mit einem γ -Wert von $-1\,250 \cdot 10^{-36}$ esu eine gegenüber der Stammverbindung **24a** ($-11 \cdot 10^{-36}$ esu) vom Betrag her um mehr als hundertfach erhöhte NLO-Aktivität. Die homologen dimeren Derivate des Indocarbo- (**112**) und des Indodicarbocyanins (**113**) lieferten lediglich γ -Werte von $-850 \cdot 10^{-36}$ bzw. $-1\,290 \cdot 10^{-36}$ esu und zeigten gegenüber den Stammverbindungen **29a** bzw. **33a** lediglich Zunahmen der γ -Werte um die Faktoren sieben bzw. annähernd zwei.

Die in den Endgruppen π -substituierten Indo-, Indocarbo- und Indodicarbocyanine zeigten hingegen erstaunliche Erhöhungen der γ -Werte verglichen zu den Stammverbindungen **24a**, **29a**, **33a**. Das Indocyanin mit *p*-Methoxystyryl-Substituenten (**60**) mit nur einer Cyanineinheit zeigte eine hundertfache Steigerung des γ -Werts ($-1\,290 \cdot 10^{-36}$ esu) gegenüber dem unsubstituierten Indocyanin **24a** (vgl. Tab. 47). Der Betrag des gemessenen γ -Werts vom Indodicarbocyanin **76** überragt mit $-3\,110 \cdot 10^{-36}$ esu (vgl. Tab. 48) die Beträge der bislang bekannten γ -Werte von Cyaninen und Donor-Akzeptor substituierten Polyenen ähnlicher Chromophorlänge^[154]. Es ist erstaunlich, daß dieser Wert fast dreimal so groß ist wie der Wert des dimeren Indodicarbocyanins **113**, das aus zwei Cyaninchromophoren besteht. Die zuletzt beschriebenen π -substituierten Cyaninklassen sind aufgrund ihrer z.T. außerordentlich hohen NLO-Aktivität für Anwendungen als NLO-aktive Materialien (z.B. *all-optical-switching*, vgl. Tab. 3) sehr interessant.

6. Experimenteller Teil

6.1. Allgemeine Angaben

Dünnschichtchromatographie (DC): Verwendet wurden DC-Plastikfolien "Polygram Sil G/UV₂₅₄" (Art.-Nr.: 802021) der Fa. Macherey-Nagel & Co. (Düren).

Dickschichtchromatographie (PSC): Eine Suspension von Kieselgel "60 PF_{254/366}" (Fa. Merck, Darmstadt, Art.-Nr.: 7748) in Wasser (1:2.4 Teile) wurde in 1.5 mm Schichtdicke auf Glasplatten (100 x 20 cm) aufgetragen. Die Aktivierung erfolgte nach jeweils 24stdg. Trocknung an der Luft und im Trockenschrank bei 120 °C. Die Substanzgemische wurden jeweils bandenartig als konzentrierte Lösungen aufgetragen. Pro Glasplatte wurden nicht mehr als 40–50 mg zu reinigende Substanz eingesetzt.

Säulenchromatographie: Es wurde Kieselgel "60" (63–200 µm, der Fa. Merck, Darmstadt, Art.-Nr. 7734), oder Aluminiumoxid "ICN Alumina N Super I" (Fa. ICN-Biomedicals GmbH, Eschwege, Art.-Nr. 04586) verwendet. Die Säulendurchmesser wurden so gewählt, daß sich eine Füllhöhe von 30–50 cm (Kieselgel) bzw. 20–30 cm (Aluminiumoxid) ergab.

Schmelzpunkte bis 250 °C wurden auf einem "Kofler-Mikroheiztisch" der Fa. Reichert, Wien, höhere in einer Mel-Temp. II der Fa. Laboratory Devices, Holliston/USA, bestimmt und sind nicht korrigiert.

IR-Routinespektren wurden an einem "Perkin-Elmer 1420" und einem "Nicolet 320 FT-IR"-Spektrometer der Fa. Nicolet, Offenbach, aufgenommen. Die Bandenintensität wird wie folgt eingeteilt:

w = schwach (wweak), m = mittel (medium), s = stark (ststrong), vs = sehr stark (very ststrong).

UV/Vis-Routinespektren wurden mit einem "HP 8452 A"-Diode-Array-Spektrophotometer der Fa. Hewlett Packard aufgenommen. Als Lösungsmittel dienten "Uvasole" der Fa. Merck,

Darmstadt. Die Angaben der Extinktionskoeffizienten erfolgt im experimentellen Teil ohne Einheit. Die richtigerweise mit anzugebende Einheit lautet für ϵ_{max} : $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Massenspektren wurden auf einem "Finnigan MAT 8430"-Massenspektrometer registriert. Als Ionisationsmethoden dienten die EI-Technik, (Electron Impact, 70 eV) oder das FAB-Verfahren (Fast-Atom-Bombardment) mit 3-Nitrobenzylalkohol (NBA) als Matrix und Argon als Ionisierungsquelle (8 kV). Falls keine weitere Angabe gemacht wird, wurde das FAB-Verfahren angewandt.

Infolge hoher Wasserstoffanteile im Molekül kann es, auch unter zusätzlicher Addition der Gerätekalibrierung von 0.2 bis 0.3 Masseneinheiten, zu einer Aufrundung der Ionenmasse um eine Masseneinheit kommen. Ionenmassen ab 0.5 werden auf 1.0 aufgerundet.

Aufgerundete Massen, die aus der Gerätekalibrierung resultieren, Ionenmassen mit Nachkommastellen von 0.3 und 0.4, können um eine Masseneinheit höher erscheinen, werden nach unten korrigiert^[133].

Die theoretische Masse des Kation wird bei den Massenspektren auf eine Nachkommastelle genau angegeben.

Bei beobachteten Aggregate aus Kationen und Anionen (Clusterbildungen) oder bei Aufnahmen von FAB-(-)-Spektren wird auch die theoretische Anionenmasse angegeben.

Bei den oligomeren Cyaninen sind oft die Isotopen- und Signalmuster aufgrund geringer Intensitäten verstimmt. Es kann daher zu Abweichungen zwischen dem Soll- und Istwert der Ionenmasse um bis zu zwei Masseneinheiten kommen^[133]. In solchen Fällen wird der Sollwert angegeben.

NMR-Spektren: Die ^1H -, ^{13}C -Routinespektren wurden mit einem "Bruker AC 200" (^1H -NMR: 200.13 MHz; ^{13}C -NMR: 50.32 MHz) gemessen.

Die hochaufgelösten Spektren wurden mit einem "Bruker AM 400" (^1H -NMR: 400.13 MHz; ^{13}C -NMR: 100.61 MHz) aufgenommen.

Falls nicht anders angegeben, wurde auf letzterem Gerät gemessen. Die Signalmultiplizitäten wurden wie folgt abgekürzt: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), m (Multiplett), dd (Dublett eines Dubletts). Signale, die nicht vollständig aufgelöst sind, werden in Anführungszeichen gesetzt.

Die Spektren wurden falls nicht anders angegeben, in $[D_6]DMSO$ aufgenommen. Bei 1H -NMR-Spektren dienten die Restprotonen des deuterierten Lösungsmittels als Referenz: $[D_6]DMSO = 2.50$ ppm. Bei Verwendung von $CDCl_3$ wurde die chemische Verschiebung der Protonen auf TMS (Tetramethylsilan) bezogen.

Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden auf die ^{13}C -Verschiebungen der verwendeten deuterierten Lösungsmittel (mittleres Signal) bezogen: $[D_6]DMSO = 39.5$ ppm, $CDCl_3 = 77.05$ ppm.

Die chemischen Verschiebungen δ (1H -, ^{13}C -NMR-Spektren) sind in ppm angegeben.

Bei AA'XX'-Systemen wird der Parameter N gemäß Lit.^[156] als Summe zweier Kopplungskonstanten aufgeführt.

Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden 1H -breitbandenkoppelt aufgenommen und die Spinmultiplizitäten mit Hilfe der DEPT-135-Technik (DEPT = Distortionless Enhanced by Polarisation Transfer) bestimmt.

Als Zweidimensionale Verfahren wurden die CH-COSY- (Correlation Spectroscopy) und CH-COLOC- (Correlation via Longrange Couplings) Experimente eingesetzt. Die Kreuzpeaksignale der Korrelation sind durch δ^{CHC} (CH-COSY) bzw. δ^{COL} (CH-COLOC) wiedergegeben.

Zur Strukturaufklärung wurde das NOE-Verfahren (Nuclear Overhauser Effect) eingesetzt. Die NOE-Messungen wurden mit nur einer Einstrahlfrequenz je zu sättigendem Signal durchgeführt^[142].

Zur Vereinfachung und Übersichtlichkeit der Numerierung in den oligomeren Cyaninen werden die Kerne aufgrund der vorhandenen Symmetrie nur bis zu der Verbrückung durchgezählt. Die entsprechenden Kerne der anderen Molekülhälfte erhalten die gleichen Nummern.

Kristallstrukturanalyse: Zu vermessende Einkristalle wurden in Inertöl (Typ "RS3000", Riedel de Haën) aufgenommen und die Intensitäten auf einem "Stoe STADI-4"-Diffraktometer gemessen. Die Meßtemperatur betrug 143 K ($Mo_{K\alpha}$ -Strahlung der Wellenlänge 71.073 pm). Zur Strukturlösung und -verfeinerung ist das Programm "SHELXL-93"^[157] verwendet worden. Die Berücksichtigung der H-Atome erfolgte mit einem Riding-Modell.

Elementaranalysen wurden am Institut für Pharmazeutische Chemie, am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig sowie vom mikroanalytischen Laboratorium Ilse Beetz (Kronach) durchgeführt.

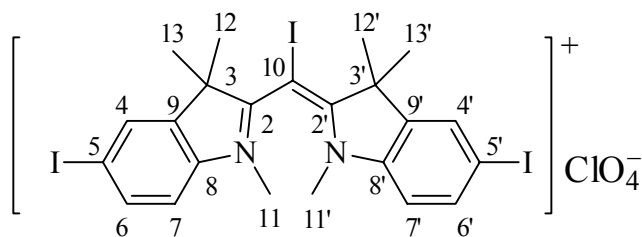
Allgemeines: Lösungsmittel wurden mit Hilfe bekannter Methoden absolutiert^[158]. Arbeiten unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß erfolgten in zuvor unter Stickstoff ausgeheizten Glasapparaturen in Stickstoffatmosphäre (Trocknung des Stickstoffs über Kieselgel und Phosphorpentoxid).

Arbeitsbedingungen: Für das Trocknen der Produkte im Vakuum (i. Vak.) konnte der Kolbeninnendruck bis auf einen Druck von 10^{-1} – 10^{-2} mbar gesenkt werden.

Nomenklatur

Die Nomenklatur der Cyaninfarbstoffe und deren Synthone wurde nicht nach der IUPAC-Nomenklatur durchgeführt. Die gewählte Namensgebung und Nummerierung ist so gewählt worden, daß eine gute Überschaubarkeit der Verbindungstypen und eine leichte Vergleichbarkeit von einzelnen Atomen in den Farbstoffen gegeben ist.

Beispiel einer IUPAC-Nomenklatur und einer selbst gewählten Namensgebung (Verbindung 49):



IUPAC-Nomenklatur: **5-Iodo-2-[iodo(5-iodo-1,3,3-trimethyl-2-indolinylden)methyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium Perchlorat**

Eigene Nomenklatur: **α -Iod-bis(5-iod-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-perchlorat**

Danksagungen

Neben den bereits genannten Kooperationspartnern^[152, 153] möchte ich folgenden Personen danken:

Frau Dr. B. Ahrens, Frau I. Dix, Herrn Dr. A. Reisner und Herrn Prof. Dr. P. G. Jones für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen,

Frau D. Döring und Herrn Dr. H. M. Schiebel für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn Dr. H. M. Schiebel insbesondere für die Unterstützung zur Diskussion einiger Spektren,

Herrn Prof. Dr. L. Ernst für seine Diskussionsbereitschaft bei Fragen zu NMR-Sondermessungen,

Frau P. Holba-Schulz für die Aufnahme der hochaufgelösten und zweidimensionalen NMR-Spektren sowie von Sondermessungen,

Frau I. Knust für die Aufnahme der vielen UV/Vis-Spektren und Frau R. Sabrotzky für die Aufnahme der IR-Spektren,

Herrn Dr. habil. D. Leseberg für umfangreiche Literaturrecherchen,

den Studierenden E. Deister, O. Fleischer, S. Gerdes, M. Holthusen, C. Hüttermann, U. Jordan, A. Lemke, J. Schulze, G. Speidel, M. Spieck, M. Strohmeier und W. Tütting für das Engagement während ihrer Praktika,

meinen ehemaligen Kollegen Dr. A. Bahl, Dr. L. Eggers, Dr. C.-B. Jeoung, Dr. M. Meier, Dr. H. Nerenz, Dr. A. Pawlik, Dr. A. Reisner, D. Remmers, Dr. N. Tenbusch und ganz besonders U. Lawrentz, für die stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft,

und besonders Prof. Dr.-Ing. W. Kowalsky und meinen jetzigen und ehemaligen Kollegen des Instituts für Hochfrequenztechnik der TU Braunschweig für vielfache Rücksicht während der Zusammenschrift dieser Arbeit.

6.2. Allgemeine Arbeitsvorschriften

AAV 1 Quarternisierung von 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolinen^[79]

Zu den in wenig Ethanol (50 ml) gelösten frisch destillierten Methylenbasen (ca. 0.09–0.15 mol) wird unter kräftigem Rühren und Eiskühlung soviel 30proz. HBF₄ (30–50 ml) getropft, bis kein Feststoff mehr ausfällt. Das entstandene Rohprodukt saugt man ab und wäscht je zweimal mit 10–20 ml dest. Wasser und 40 ml Diethylether. Nach Umkristallisation aus Methanol und anschließender Trocknung i. Vak. wird das reine Produkt erhalten.

AAV 2 Aufbausynthese von Indocyaninen

In Anlehnung an eine Vorschrift von KLAPPROTH^[66] läßt man in eine 90 °C warme Lösung von 60 mmol 2-Hydroxyiminomethyl-1,3,3-trimethylindolinium-tetrafluoroborat **9** in 125 ml Essigsäureanhydrid langsam 60 mmol Methylenbase **4a**, **4b** oder **4c** einfließen. Die Reaktionslösung hält man anschließend 2 h bei dieser Temperatur, läßt auf 50 °C abkühlen und tropft unter kräftigem Rühren nacheinander 650 ml Wasser, 110 ml 35proz. HBF₄ und 150 g NaBF₄ in 320 ml Wasser zu. Das ausgefallene, z. T. ölige Produkt wird abfiltriert, zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, luftgetrocknet und in 400 ml Dichlormethan aufgenommen. Nach zweimaligem Schütteln mit je 300 ml dest. Wasser destilliert man das Dichlormethan ab und trocknet den gelben Feststoff 1 d i. Vak. Der reine Farbstoff wird durch Umkristallisation oder Heißextraktion mit Ethanol, Abfiltrieren und Trocknung in reiner Form gewonnen.

AAV 3 Aufbausynthese unsymmetrischer Indocarbocyanine

Die Durchführung erfolgt in Anlehnung an eine Vorschrift von BROOKER et al.^[70] zur Darstellung eines Carbocyanins mit Indolin- und Benzothiazolendgruppe.

Eine Mischung aus 4 mmol 2-(2-[*N*-acetanilino]-vinyl)-1,3,3-trimethylindoleninium-tetrafluoroborat **10** und 4 mmol Indolinium-tetrafluoroborat **5b**, **5c** oder **5d** in 12 ml wasserfreiem Pyridin wird in Stickstoffatmosphäre 15 min unter Rückfluß erhitzt. Zur auf Raumtemp. abgekühlten Reaktionslösung tropft man unter kräftigem Rühren 50–70 ml Diethylether, filitert das ausgefällte Produkt ab, wäscht mit 50 ml Diethylether nach und löst das Rohprodukt in 100 ml warmem Ethanol/Aceton (1/1). Diese Lösung wird in eine heiße (70 °C) 15proz. wässrige Natriumtetrafluoroboratlösung gegeben, die organischen

Lösungsmittel zu ca. 75 % abdestilliert, der Kolbenrückstand gekühlt, der Farbstoff abgesaugt, mit 20 ml dest. Wasser gewaschen und erneut in 100 ml warmem Ethanol/Aceton (1/1) gelöst. Der letzte Arbeitsschritt wird mit reinem dest. Wasser wiederholt und der reine Farbstoff durch Heißextraktion, Abfiltrieren und Trocknung in reiner Form gewonnen.

AAV 4 Aufbausynthese unsymmetrischer Indodicarbocyanine

Die Durchführung erfolgt in Anlehnung an eine Vorschrift von BROOKER et al.^[75] zur Darstellung eines Dicarbocyanins mit Benzothiazolendgruppen.

Eine Mischung aus 5 mmol 2-(4-[*N*-acetanilino]-1,3-butadienyl)-1,3,3-trimethylindoleninium-tetrafluoroborat **11** und 5 mmol Indoleninium-tetrafluoroborat **5c** oder **5d** in 40 ml wasserfreiem Ethanol und 6 mmol wasserfreiem Triethylamin wird in Stickstoffatmosphäre 20 min unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wird 2 d im Kühlschrank stehen gelassen, die ausgefallenen blauen Kristalle abfiltriert und mit 20 ml Ethanol/Diethylether (1/1) nachgewaschen. Nach Aufnahme des Farbstoffs in ca. 150 ml Dichlormethan schüttelt man je zweimal 100 ml 15proz. wässriger Natriumtetrafluoroboratlösung und 100 ml dest. Wasser. Das Dichlormethan wird abdestilliert, das Produkt 1 d i. Vak. getrocknet und durch Heißextraktion mit Ethanol, Abfiltrieren und Trocknung in reiner Form erhalten.

AAV 5 Aufbausynthese symmetrischer Trimethin-Cyanine mit Indolin- oder Benzothiazolendgruppen (Indo- bzw. Thiacarbocyanine)

In Anlehnung an eine Vorschrift von GRAHN^[99] und HAMER^[72] wird eine Lösung von 10 mmol bzw. 50 mmol Indoleninium-tetrafluoroborat **5d**, **5a** bzw. 20 mmol Benzothiazolium-tetrafluoroborat **15a**, 7.5 mmol, 37.5 mmol bzw. 15 mmol Orthoameisensäureethylester und 10 ml, 50 ml bzw. 20 ml wasserfreiem Pyridin in Stickstoffatmosphäre 2.5 h unter Rückfluß gehalten und anschließend unter kräftigem Rühren in eine 50–60 °C warme Lösung von 10 g, 50 g bzw. 20 g NaBF₄ in 100 ml, 500 ml bzw. 200 ml Wasser gegossen. Nach 12–15stdg. Stehen im Kühlschrank saugt man die ausgefallenen violetten Kristalle ab, wäscht mit 50 ml, 250 ml bzw. 100 ml Wasser und soviel Diethylether nach, bis das Filtrat nicht mehr stark bräunlich erscheint und trocknet anschließend i. Vak.. Der Farbstoff wird in ca. 300 ml, 1000 ml bzw. 800 ml Dichlormethan aufgenommen, zweimal mit 200 ml, 1000 ml bzw. 400 ml dest. Wasser geschüttelt, das Dichlormethan abdestilliert,

das Produkt 1 d i. Vak. getrocknet und durch Umkristallisation oder Heißextraktion mit Ethanol, Abfiltrieren und Trocknung in reiner Form erhalten.

AAV 6 Aufbausynthese symmetrischer Pentamethin-Cyanine mit Indolin- oder Benzothiazolendgruppen (Indo- bzw. Thiadicarbocyanine)

Die Darstellung erfolgt in Anlehnung an eine Vorschrift von GRAHN und REICHARDT^[83] zur Synthese von Indodicarbocyaninen mit methylsubstituierten Endgruppen.

Eine Mischung von 8.0 mmol Indoleninium-tetrafluoroborat **5a**, **5c** oder **5d**, bzw. Benzothiazolium-tetrafluoroborat **15a**, 4.04 mmol Alkalisalz eines Malonaldehyds^[101–103] (**31a–c**) und 8 mmol Natriumacetat wird in 20 ml Essigsäureanhydrid 3.5 h unter Rühren bei 90–95 °C gehalten und anschließend für ca. 12 d in den Kühlschrank gestellt. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, zweimal mit 15 ml Wasser und anschließend mit soviel Diethylether gewaschen bis das Filtrat nahezu farblos ist.

Die weitere Aufarbeitung ist bei den jeweiligen Verbindungen zu ersehen.

AAV 7 Bromierung von Indocyaninen

Zu einer Lösung von 2.0 mmol Monomethin-Cyanin **24a** bzw. **24b** in 15 ml Chloroform tropft man bei Raumtemp. innerhalb von 5 min eine Lösung von 12.0 mmol Brom, bzw. 8 mmol Brom in 3 ml Chloroform. Die Reaktionslösung wird 4 h bei Raumtemp. gerührt. Die entstandene gelbrote Suspension versetzt man mit 130 ml Dichlormethan, um ausgefallenes Produkt wieder in Lösung zu bringen, und schüttelt die resultierende rote Lösung bis zur Gelbfärbung zweimal mit 50 ml 10proz. wässriger Natriumthiosulfatlösung. Anschließend wird noch je zweimal mit 50 ml dest. Wasser, 50 ml 15proz. wässriger Natriumtetrafluoroboratlösung und erneut mit 50 ml dest. Wasser geschüttelt. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Dichlormethan abdestilliert und der Rückstand i. Vak. getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Ethanol und anschließender Trocknung i. Vak. wird das reine Produkt erhalten.

AAV 8 Iodierung von Monomethin-Cyaninen mit Indolinendgruppe(n)Methode a:

Die Synthese erfolgt in Anlehnung an eine Vorschrift von MERKUSHEV et al.^[111] zur Iodierung von Benzolderivaten.

Zu einer Lösung von 2.0 mmol Monomethin-Cyanin und 3.0 mmol Iod (beim Vorhandensein von zwei nichtsubstituierten Indolinendgruppen) bzw. 2.0 mmol Iod (beim Vorhandensein von einer nichtsubstituierten Indolinendgruppe) in 10 ml Chloroform (evtl. Zugabe von etwas Dichlormethan bei schlechter Löslichkeit) gibt man bei 0 °C unter Rühren in drei Portionen innerhalb von 15 min 3.6 mmol Bis(trifluoracetoxy)-phenyliodid (Diiodierung) bzw. 2.4 mmol Bis(trifluoracetoxy)-phenyliodid (Monoiodierung). Nach 2stdg. Rühren bei dieser Temperatur läßt man langsam auf Raumtemp. erwärmen und rührt noch 3 d. Das Produkt wird mit ca. 35 ml Diethylether ausgefällt. Der abfiltrierte Feststoff wird in ca. 400 ml Dichlormethan aufgenommen, zweimal mit 50 ml 5proz. wässriger Natriumthiosulfatlösung bis zur Gelbfärbung und anschließend je zweimal mit 100 ml Wasser geschüttelt. Man reinigt das nach dem Abdestillieren des Dichlormethans erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch über eine kurze Säule (20 g Kieselgel, Dichlormethan/Ethanol (50:1)). Der nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel gewonnene und i. Vak. getrocknete Feststoff wird in Dichlormethan aufgenommen und zweimal mit 75 ml 15proz. wässriger Natriumtetrafluoroboratlösung geschüttelt. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Dichlormethan abdestilliert und der gelbe Rückstand 3 h i. Vak. getrocknet. Die Umkristallisation aus Ethanol/Aceton (1:1) liefert das reine Produkt.

Methode b:

Die Synthese erfolgt in Anlehnung an eine Vorschrift von SY^[112] zur Iodierung von Benzolderivaten.

Zu einer Suspension von 15.0 mmol Silbersulfat und 15.0 mmol Iod (beim Vorhandensein von zwei nichtsubstituierten Indolinendgruppen) bzw. 10.0 mmol Silbersulfat und 10.0 mmol Iod (beim Vorhandensein von nur einer nichtsubstituierten Indolinendgruppe) in 125 ml Ethanol fügt man bei Raumtemp. 5.0 mmol Monomethin-Cyanin und läßt 24 h rühren. Der Feststoff wird abfiltriert, das Filtrat bis zur Trockene eingeeengt, der Filterkuchen mit ca. 400 ml Dichlormethan gewaschen und in dieser rotvioletten Waschlösung der Feststoff aus dem ersten Filtrat gelöst. Die vereinigten Filtrate schüttelt man zweimal mit 150 ml 5proz.

wässriger Natriumthiosulfatlösung bis zur Gelbfärbung und anschließend je zweimal mit 100 ml Wasser und 150 ml 15proz. wässriger Natriumtetrafluoroboratlösung, sofern BF_4^- als Gegenion gewünscht wird. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Dichlormethan abdestilliert und der gelbe Rückstand 2 h i. Vak. getrocknet.

Die Reinigung kann auf zwei Arten erfolgen:

1. Umkristallisation durch Lösen in 130 ml siedendem Ethanol/Aceton (1/1) und anschließendem langsamen Abdampfen bei Raumtemp. bis auf ein Volumen von ca. 30 ml.
2. Durch Heißextraktion mit den genannten Lösungsmitteln.

Nach dem Absaugen der Kristalle oder der feinen Pulver und Trocknen i. Vak. Erhält man den reinen Farbstoff.

AAV 9 Ethinylierung von Cyaninen durch Kupplung nach HAGIHARA^[114, 119]

Zu einer Mischung von 1.0–1.5 mmol Iod- oder Bromcyanin, 0.50–1.5 ml (3.6–10.7 mmol) wasserfreiem Triethylamin, 30–66 mg (0.043–0.094 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 19–39 mg (0.10–0.20 mmol) CuI und 1.5–1.6 Teile Ethinverbindung pro zu substituierendem Halogen gibt man 10–15 ml wasserfreies DMF. Die Reaktionsmischung wird 3–6 h bei 23–28 °C oder 5–10 h bei 55–60 °C unter N_2 -Atmosphäre gerührt. Unter kräftigem Rühren tropft man langsam 60–150 ml Diethylether, 50 ml Wasser oder 60–90 ml 8proz. wässrige Natriumtetrafluoroboratlösung in die Reaktionslösung (Raumtemp.), filtriert den ausgefallenen Feststoff (zum Teil auch als viskoses Öl anfallend) ab und wäscht mit 20–50 ml Diethylether. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch. Der nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel erhaltene und i. Vak. getrocknete Feststoff wird in Dichlormethan aufgenommen und nacheinander je zweimal mit 75 ml 15proz. wässriger Natriumtetrafluoroboratlösung und 100 ml dest. Wasser geschüttelt. Den vom Dichlormethan befreiten Farbstoff läßt man 3 h i. Vak. trocknen. Durch Umkristallisation oder Heißextraktion, Abfiltrieren des Produkts und anschließender Trocknung i. Vak. wird der reine Farbstoff erhalten.

AAV 10 Vinylierung von Cyaninen durch Kupplung nach HECK^[117, 118]

Zu einer Mischung von 1.0–1.5 mmol Brom- oder Iodcyanin, 0.4–1.2 ml (2.9–8.4 mmol) wasserfreiem Triethylamin, 6–15 mg (0.027–0.067 mmol) Palladium(II)-acetat, 15–40 mg (0.057–0.15 mmol) Triphenylphosphin und 1.20–1.75 Teile Olefinverbindung pro zu substituierendem Halogen gibt man 10–15 ml wasserfreies DMF. Die Reaktionsmischung wird 6–8 h bei 110–120 °C oder 24–48 h bei 60–90 °C unter N₂-Atmosphäre gerührt. Unter kräftigem Rühren tropft man langsam 60–90 ml Wasser oder wässrige 8proz. NaBF₄-Lösung in die auf Raumtemp. abgekühlte Reaktionslösung, filtriert den ausgefallenen Feststoff (z. T. auch klebriges Produkt) ab und wäscht mit 70–90 ml Wasser und 30–90 ml Diethylether. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch. Der nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel erhaltene und i. Vak. getrocknete Feststoff wird in Dichlormethan aufgenommen und nacheinander je zweimal mit 50–75 ml 15proz. wässriger Natriumtetrafluoroboratlösung und 50–100 ml dest. Wasser geschüttelt. Den vom Dichlormethan befreiten Farbstoff läßt man 3 h i. Vak. trocknen. Durch Heißextraktion, Abfiltrieren des Produkts und anschließender Trocknung i. Vak. wird der reine Farbstoff erhalten.

AAV 11 Kreuzkupplung von Cyaninen mit Tri-*n*butylstannyl-Heteroaromaten nach STILLE^[120]

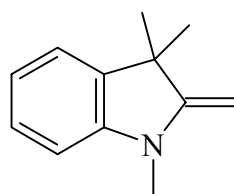
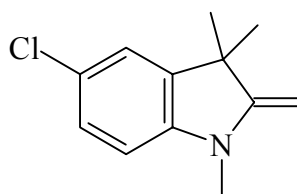
Die Synthesen erfolgen in Anlehnung an literaturbekannte Vorschriften^[127].

Zu einer Mischung von 1 mmol Bromcyanin und 1.4–1.5 Teile Heteroarylstannylverbindung pro zu substituierendem Halogen und 17.5–32.0 mg (0.015–0.028 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0), gibt man 5 ml wasserfreies DMF. Die Reaktionsmischung wird 5–10 h bei 100–120 °C unter N₂-Atmosphäre gerührt. Unter kräftigem Rühren tropft man langsam 60–70 ml Diethylether oder 50 ml 8proz. wässriger NaBF₄-Lösung in die auf Raumtemp. abgekühlte Reaktionslösung, filtriert den ausgefallenen Feststoff ab und wäscht mit 10–50 ml Diethylether. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch. Der nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel erhaltene und i. Vak. getrocknete Feststoff wird in Dichlormethan aufgenommen und nacheinander je zweimal mit 50 ml 15proz. wässriger Natriumtetrafluoroboratlösung und 100 ml dest. Wasser geschüttelt. Den vom Dichlormethan befreiten Farbstoff läßt man 3 h i. Vak.

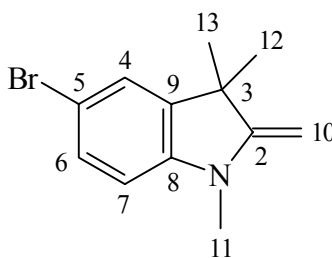
trocknen. Durch Umkristallisation oder Heißextraktion, Abfiltrieren des Produkts und anschließender Trocknung i. Vak. Erhält man den reinen Farbstoff.

6.3. Synthese der Cyanin-Vorstufen und der Kupplungskomponenten

Die Ausgangsverbindungen 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin **4a** und 5-Chlor-1,3,3-trimethyl-2-methylenindolin **4b** wurden dankenswerterweise von der BASF AG, Ludwigshafen, zur Verfügung gestellt.

**4a****4b**

6.3.1. 5-Brom-1,3,3-trimethyl-2-methylenindolin (**4c**)^[86]

**4c**

Zu einer Lösung von 69.2 g (0.40 mol) frisch destiliertem **4a** in 160 ml konz. H₂SO₄ wird bei Raumtemp. innerhalb von 2 h eine Lösung von 58.9 g (0.205 mol) Dibrom-

isocyanursäure (DBI)^[159] in 848 ml H₂SO₄ getropft und dann 3 h bei dieser Temp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf 2500 g Eis gegossen und vom Niederschlag durch Absaugen durch eine Fritte befreit. Die freie Methylenbase erhält man durch langsame Zugabe von 7–7.5 l einer 5 N NaOH bei guter Kühlung (MeOH/N₂). Die Zugabe erfolgt solange, bis sich kein milchiger Niederschlag mehr bildet. Das sich abgeschiedene Produkt wird rasch durch Zugabe von 2.5 l Diethylether in diesem aufgenommen, die Etherphase abgetrennt und die stark alkalische wässrige Phase nochmals mit 1 l Diethylether geschüttelt. Die vereinigten Etherphasen werden bis auf ein Volumen von 750 ml am Rotationsverdampfer eingeeengt, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert, der Diethylether abdestilliert und das verbleibende dunkle ölige Produkt i. Vak. einer fraktionierten Destillation unterworfen. Man erhält 59 g (58 %) eines farblosen Öls mit einem Sdp. von 63–67 °C/0.2 mbar (Lit.^[86]: 59 %, 120–124 °C/1.3 mbar).

¹H-NMR (200.13 MHz, CDCl₃/TMS):

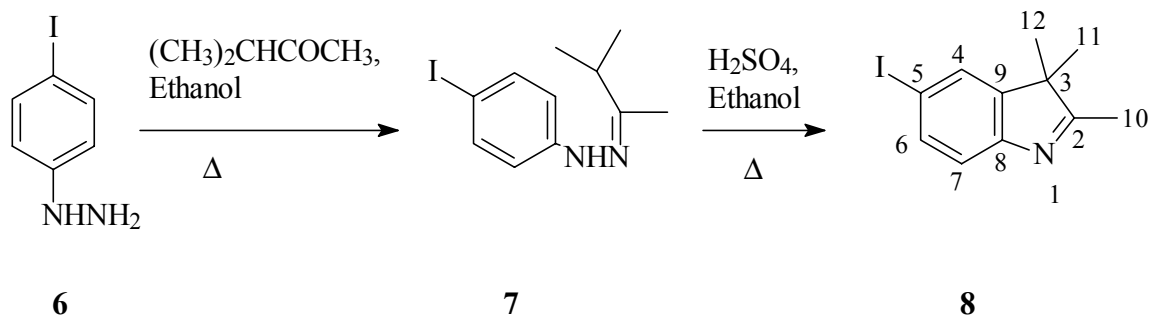
δ = 1.31 (s, 6 H, 12-, 13-H), 2.97 (s, 3 H, 11-H), 3.85 (s, 2 H, 10-H), 6.36 (d, ³J_{7,6} = 8.2 Hz, 1 H, 7-H), 7.12 (d, ⁴J_{4,6} = 2.0 Hz, 1 H, 4-H), 7.19 (dd, ³J_{6,7} = 8.2 Hz, ⁴J_{6,4} = 2.0 Hz, 1 H, 6-H).

¹³C-NMR (50.32 MHz, CDCl₃):

δ = 28.8 (q, C-11), 29.8 (q, C-12, -13), 44.2 (s, C-3), 74.1 (t, C-10), 106.2 (d, C-7), 110.3 (s, C-5), 125.0 (d, C-4), 130.1 (d, C-6), 139.8 (s, C-9), 145.4 (s, C-8), 162.0 (s, C-2).

C₁₂H₁₄BrN (252.2)

6.3.2. 5-Iod-2,3,3-trimethylindolenin (**8**)^[87]



Eine Mischung aus 39.5 g (0.169 mol) 4-Iodphenylhydrazin^[160] **6**, 18.84 g (0.219 mol) Methylisopropylketon und 450 ml Ethanol wird ca. 2 h unter Rückfluß gehalten, bis sich alles **6** in das sofort weiter umzusetzende Hydrazon **7** umgesetzt hat (DC: SiO₂/Diethylether, R_f von **6** = 0.31, R_f von **7** = 0.88).

Ohne Erhitzen werden nun unter kräftigem Rühren innerhalb von 15 min 27 ml konz. H₂SO₄ zugetropft, wobei ein heller Feststoff ausfällt, und anschließend erneut 2.5 h bis zum Sieden erhitzt. Zur auf Raumtemp. abgekühlten Lösung gibt man bis zur leicht alkalischen Reaktion unter Rühren 4 N NH₃-Lösung, destilliert den Ethanol ab, fügt 150 ml Wasser zu, schüttelt zweimal mit je 250 ml Diethylether aus, trocknet über Na₂SO₄ und destilliert den Ether ab. Das resultierende dunkle ölige Produkt wird i. Vak. getrocknet und anschließend einer fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen. Man erhält 38.6 g (80 %) eines gelben Öls mit einem Sdp. von 100–103 °C/0.05 mbar (Lit.^[87]: 60 %, 110 °C/0.013 mbar). Der R_f -Wert ist auf SiO₂, Diethylether = 0.41.

¹H-NMR (CDCl₃/TMS):

δ = 1.29 (s, 6 H, 11-, 12-H), 2.26 (s, 3 H, 10-H), 7.29 (d, $^3J_{7,6}$ = 8.0 Hz, 1 H, 7-H), 7.59–7.63 (m, 2 H, 4-, 6-H).

¹³C-NMR: (CDCl₃):

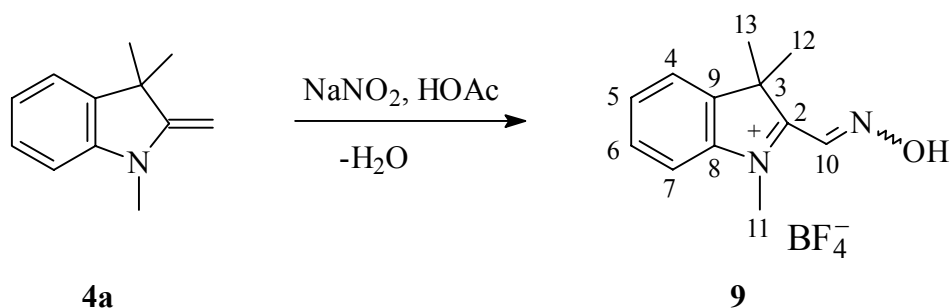
δ = 15.4 (q, C-10), 22.9 (q, C-11, -12), 54.0 (s, C-3), 89.9 (s, C-5), 121.8 (d, C-7), 130.6 (d, C-4), 136.7 (d, C-6), 148.2 (s, C-9), 153.4 (s, C-8), 188.3 (s, C-2).

MS (EI):

m/z (%): 285 (100) [M^+], 270 (40) [$M^+ - CH_3$].

$C_{11}H_{12}IN$ (285.1)

6.3.3. 2-(Hydroxy-imino-methyl)-1,3,3-trimethylindoleninium-terafluoroborat (9)^[88]



Nach GRAHN^[88] und KLAPPROTH^[66] erhält man aus 17.3 g (0.10 mol) frisch destilliertem **4a** 18.8 g (65 %) **9** als blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 193–195 °C [Lit.^[66]: 60 %, 178–186 °C (Zers.)].

¹H-NMR (200.13 MHz):

δ = 1.68 (s, 6 H, 12-, 13-H), 4.12 (s, 3 H, 11-H), 7.58–7.73 (m, 2 H, 5-, 6-H), 7.83–7.89 (m, 1 H, 7-H), 7.91–8.00 (m, 1 H, 4-H), 8.84 (s, 1 H, 10-H), 14.42 (s, breit, 1 H, OH).

¹³C-NMR (50.32 MHz):

δ = 24.8 (q, C-12, -13), 34.2 (q, C-11), 53.1 (s, C-3), 115.8 (d, C-7), 123.0 (d, C-4), 129.1 (d, C-6), 130.3 (d, C-5), 141.2 (d, C-10), 141.8 (s, C-9), 143.4 (s, C-8), 179.0 (s, C-2).

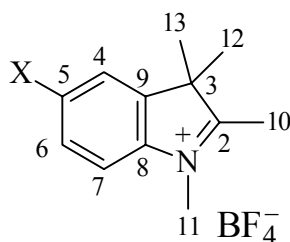
MS (FAB): [$Kat^+ (C_{12}H_{15}N_2O^+)$] = 203.1 u; $^{11}BF_4^-$ = 87 u.

m/z (%): pos.: 783 (0.4) [$3 Kat^+ + 2 BF_4^-$, 2 ^{11}B], 493 (4.7) [$2 Kat^+ + BF_4^-$, ^{11}B], 203 (100) [Kat^+].

neg.: 667 (3.7) [$2 \text{ Kat}^+ + 3 \text{ BF}_4^-$, $3 \text{ }^{11}\text{B}$], 87 (100) [BF_4^- , ^{11}B], 86 (25) [BF_4^- , ^{10}B].

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}$ (290.1)

6.3.4. Herstellung der Indoleninium-tetrafluoroborate (5a)–(5c)



	5a	5b	5c
X	H	Cl	Br

6.3.4.1. 1,2,3,3-Tetramethylindoleninium-tetrafluoroborat (5a)

Nach **AAV 1**^[79] werden aus 26.0 g (0.15 mol) **4a** nach der Umkristallisation aus Methanol 33.2 g (85 %) **5a** als farblose Kristalle vom Schmp. 195–197 °C (Lit.^[79]: > 90 %, 195–200 °C) gewonnen.

¹H-NMR (200.13 MHz):

δ = 1.53 (s, 6 H, 12-, 13-H), 2.75 (s, 3 H, 10-H), 3.97 (s, 3 H, 11-H), 7.57–7.68 (m, 2 H, 5-, 6-H), 7.78–7.85 (m, 1 H, 7-H), 7.87–7.95 (m, 1 H, 4-H).

¹³C-NMR (50.32 MHz):

δ = 13.8 (q, C-10), 21.6 (q, C-12, -13), 34.5 (q, C-11), 53.9 (s, C-3), 115.1 (d, C-7), 123.2 (d, C-4), 128.8 (d, C-6), 129.3 (d, C-5), 141.6 (s, C-9), 142.1 (s, C-8), 196.1 (s, C-2).

6.3.4.2. 5-Chlor-1,2,3,3-tetramethylindoleninium-tetrafluoroborat^[69, als Iodid] (5b)

Nach **AAV 1**^[79] werden aus 31.1 g (0.15 mol) **4b** nach der Umkristallisation aus Methanol 35.3 g (80 %) **5b** als farblose Kristalle vom Schmp. 220–222 °C gewonnen. (Lit.^[69]: Darstellung als Iodid in 50proz. Ausbeute mit einem Schmp. von 198 °C)

¹H-NMR (200.13 MHz):

δ = 1.53 (s, 6 H, 12-, 13-H), 2.75 (s, 3 H, 10-H), 3.95 (s, 3 H, 11-H), 7.72 (dd, $^3J_{6,7} = 8.6$, $^4J_{6,4} = 2.0$ Hz, 1 H, 6-H), 7.93 (d, $^3J_{7,6} = 8.6$ Hz, 1 H, 7-H), 8.03 (d, $^4J_{4,6} = 2.0$ Hz, 2 H, 4-H).

¹³C-NMR (50.32 MHz):

δ = 14.0 (q, C-10), 21.4 (q, C-12, -13), 34.7 (q, C-11), 54.2 (s, C-3), 116.7 (d, C-7), 123.8 (d, C-4), 128.9 (d, C-6), 134.2 (s, C-5), 141.0 (s, C-8), 143.6 (s, C-9), 196.7 (s, C-2).

6.3.4.3. 5-Brom-1,2,3,3-tetramethylindoleninium-tetrafluoroborat (5c)

Nach **AAV 1**^[79] werden aus 22.0 g (0.087 mol) **4c** nach der Umkristallisation aus Methanol 21.5 g (73 %) **5c** als farblose Kristalle vom Schmp. 213–216 °C gewonnen.

¹H-NMR:

δ = 1.53 (s, 6 H, 12-, 13-H), 2.74 (s, 3 H, 10-H), 3.94 (s, 3 H, 11-H), 7.83–7.88 (m, 2 H, 6-, 7-H), 8.16 ("s", 1 H, 4-H).

¹³C-NMR:

δ = 14.0 (q, C-10), 21.4 (q, C-12, -13), 34.7 (q, C-11), 54.2 (s, C-3), 117.0 (d, C-7), 122.6 (s, C-5), 126.6 (d, C-4), 131.7 (d, C-6), 141.4 (s, C-8), 143.8 (s, C-9), 196.5 (s, C-2).

MS (FAB): $[\text{Kat}^+ (\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{BrN}^+)] = 252.1 \text{ u}$; $^{11}\text{BF}_4^- = 87 \text{ u}$.

m/z (%): pos.: 595 (4.4) $[2 \text{ Kat}^+ + \text{BF}_4^-, 2 \text{ }^{81}\text{Br}, \text{}^{11}\text{B}]$, 593 (5.5) $[2 \text{ Kat}^+ + \text{BF}_4^-, \text{}^{81}\text{Br}, \text{}^{79}\text{Br}, \text{}^{11}\text{B}]$, 591 (4) $[2 \text{ Kat}^+ + \text{BF}_4^-, 2 \text{ }^{79}\text{Br}, \text{}^{11}\text{B}]$, 254 (100) $[\text{Kat}^+, \text{}^{81}\text{Br}]$, 252 (96) $[\text{Kat}^+, \text{}^{79}\text{Br}]$.

UV/Vis (MeOH):

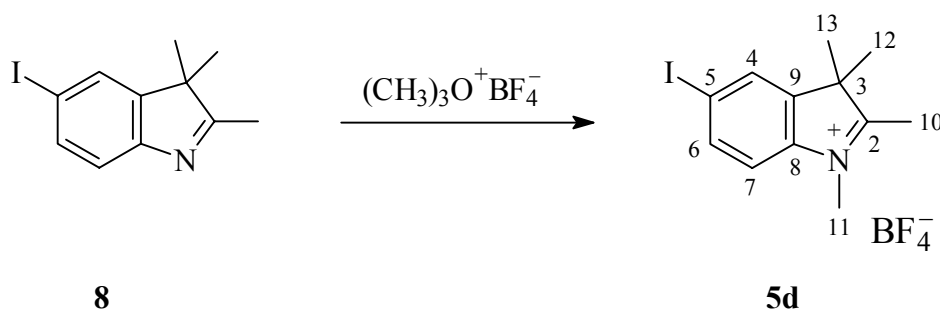
$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{max}}) = 270 \text{ nm (sh, 12 600)}, 286 (20 400), 316 (2 900)$.

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3094 \text{ cm}^{-1}$, 3063, 3054, 3024 (w, C-H, arom.), 2979, 2933, (w, C-H, aliph.), 2872 (w, C-H, NCH₃), 1634 (m, C \equiv N), 1611 (m, C=C, arom.), 1472, 1445, 1417 (m, C-H, aliph.), 1361 (w), 1258 (m), 1170 (m), 1108 (vs), 1083, (vs), 1079 (vs), 1071 (vs, C-Br), 1039 (vs, BF₄⁻), 997 (m), 941 (w), 836 (w, isol. arom. C-H), 822 (s, zwei benachb. arom. C-H), 797 (m).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{BBrF}_4\text{N}$ (340.0): ber. C 42.40 H 4.45 N 4.12
gef. C 42.28 H 4.58 N 3.93

6.3.4.4. 5-Iod-1,2,3,3-tetramethylindoleninium-tetrafluoroborat (**5d**)



In Anlehnung an REICHARDT^[79] wird eine Lösung von 9.98 g (35.0 mmol) **8** in 50 ml trockenem Dichlormethan unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren bei 0 °C mit 5.92 g (40.0 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat versetzt und 15 min bei dieser Temp. gerührt. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen, rührt noch 24 h, fügt 10 ml Ethanol zu und

nach 10 min noch 40 ml *n*-Pentan. Der weiße Niederschlag wird abgesaugt, mit wenigen ml Diethylether gewaschen, aus Methanol umkristalliert und das abgesaugte Produkt i. Vak. getrocknet. Man erhält 10.1 g (74 %) von **5d** vom Schmp. 230–234 °C.

¹H-NMR:

δ = 1.51 (s, 6 H, 12-, 13-H), 2.72 (s, 3 H, 10-H), 3.93 (s, 3 H, 11-H), 7.71 (d, $^3J_{7,6}$ = 8.4 Hz, 1 H, 7-H), 8.00 (dd, $^3J_{6,7}$ = 8.4, $^4J_{6,4}$ = 1.5 Hz, 1 H, 6-H), 8.28 (d, $^4J_{4,6}$ = 1.5 Hz, 1 H, 4-H).

¹³C-NMR:

δ = 13.9 (q, C-10), 21.4 (q, C-12, -13), 34.6 (q, C-11), 54.0 (s, C-3), 95.8 (s, C-5, 7.71^{COL}), 117.0 (d, C-7), 132.2 (d, C-4, 8.00^{COL}), 137.5 (d, C-6, 8.28^{COL}), 141.9 (s, C-8, [8.00, 8.28]^{COL}), 143.8 (s, C-9, 7.71^{COL}), 196.1 (s, C-2, [1.51, 2.72, 3.93]^{COL}).

MS (FAB): [Kat⁺ (C₁₂H₁₅IN⁺)] = 300.1 u; ¹¹BF₄[−] = 87 u.

m/z (%): pos.: 687 (10) [2 Kat⁺ + BF₄[−], ¹¹B], 686 (2.8) [2 Kat⁺ + BF₄[−], ¹⁰B], 300 (100) [Kat⁺].

neg.: 861 (5.5) [2 Kat⁺ + 3 BF₄[−], 3 ¹¹B], 860 (3.7) [2 Kat⁺ + 3 BF₄[−], ¹⁰B, 2 ¹¹B], 474 (54) [Kat⁺ + 2 BF₄[−], 2 ¹¹B], 473 (26) [Kat⁺ + 2 BF₄[−], ¹⁰B, ¹¹B], 472 (4) [Kat⁺ + 2 BF₄[−], 2 ¹⁰B], 87 (100) [BF₄[−]].

UV/Vis (MeOH):

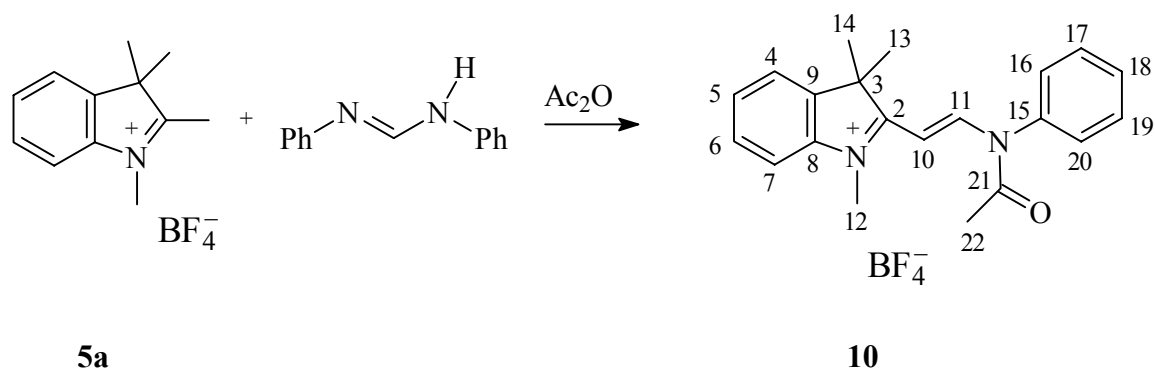
λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 268 nm (sh, 13 500), 286 (25 200), 314 (4 900).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3084 cm^{−1}, 3066 (w, C-H, aromat.), 2973, 2936, 2930 (w, C-H, aliphat.), 2896, 2880 (w, C-H, NCH₃), 1630 (m, C[≡]N), 1611 (m, C=C, aromat.), 1467 (m, C-H, aliphat.), 1445, 1413, 1401 (w, C-H, aliphat.), 1060 (vs, BF₄[−]), 1039 (vs, C-I), 991 (w), 956 (w), 937 (w), 865 (w, isol. aromat. C-H), 817 (m, zwei benachb. aromat. C-H), 790 (w).

C ₁₂ H ₁₅ BF ₄ IN (387.0):	ber.	C 37.25 H 3.91 N 3.62
	gef.	C 37.07 H 3.97 N 3.35

6.3.5. 2-(2-[*N*-acetanilino]-vinyl)-1,3,3-trimethylindoleninium-tetrafluoroborat (10)



In Anlehnung an ROWE und TWITCHETT^[74] werden zu einer siedenden Lösung von 19.6 g (75.0 mmol) **5a** in 70 ml Essigsäureanhydrid unter Feuchtigkeitsausschluß 14.7 g (75.0 mmol) *N,N*-Diphenylformamidin gegeben und die Mischung 20 min unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung färbt sich dabei rotbraun. Das über Nacht im Kühlschrank ausgefallene braune Produkt wird abgesaugt, mit 15 ml Essigsäureanhydrid und 30 ml Diethylether gewaschen und das resultierende beigelgelbe Produkt aus 150 ml Essigsäureanhydrid umkrisallisiert. Das ausgefallene Produkt wäscht man auf dem Filter mit 40 ml Essigsäureanhydrid und 50 ml Diethylether. Nach dem Trocknen i. Vak. erhält man 16.45 g (54 %) **10** als gelbe Nadeln vom Schmp. 234–236 °C (Zers.).

(Lit.^[74]: Darstellung als Perchlorat in 72proz. Ausbeute mit einem Schmp. von 245 °C)

¹H-NMR:

δ = 1.70 (s, 6 H, 13-, 14-H), 2.11 (s, 3 H, 22-H), 3.59 (s, 3 H, 12-H), 5.36 (d, $^3J_{10,11}$ = 14.2 Hz, 1 H, 10-H), 7.52–7.58 (m, 4 H, 5-, 6-, 16-, 20-H), 7.66–7.73 (m, 4 H, 7-, 17-, 18-, 19-H), 7.78–7.80 (m, 1 H, 4-H), 9.06 (d, $^3J_{11,10}$ = 14.2 Hz, 1 H, 11-H).

¹³C-NMR:

δ = 23.3 (q, C-22, 2.11^{CHC}), 26.6 (q, C-13, -14, 1.70^{CHC}), 33.1 (q, C-12, 3.59^{CHC}), 51.2 (s, C-3), 95.4 (d, C-10, 5.36^{CHC}), 114.1 (d, C-7, 7.72^{CHC}, 7.52^{COL}), 122.6 (d, C-4, 7.79^{CHC}, 7.55^{COL}), 128.2 (d, C-16, -20, 7.56^{CHC}, 7.66^{COL}), 128.3 (d, C-5, 7.52^{CHC}, 7.72^{COL}), 128.9 (d, C-6, 7.55^{CHC}, 7.79^{COL}), 130.3 (d, C-18, 7.66^{CHC}, 7.56^{COL}), 130.7 (d, C-17, -19, 7.70^{CHC}), 136.2 (s, C-15, 7.70^{COL}), 141.8 (s, C-8, [3.59, 7.55, 7.79]^{COL}), 141.9 (s,

C-9, [1.70, 7.52, 7.72]^{COL}, 148.8 (d, C-11, 9.06^{CHC}), 170.5 (s, C-21, 2.11^{COL}), 181.7 (s, C-2, [1.70, 3.59]^{COL}).

MS (FAB): [Kat⁺ (C₂₁H₂₃N₂O⁺)] = 319.2 u; ¹¹BF₄⁻ = 87 u.

m/z (%): pos.: 319 (100) [Kat⁺], 725 (0.6) [2 Kat⁺ + BF₄⁻, ¹¹B].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

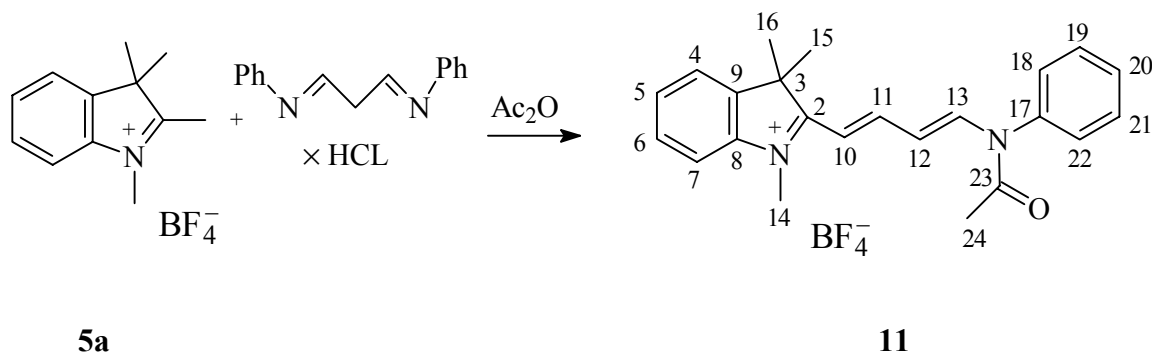
λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 252 nm (5 500), 260 (5 200), 284 (3 800), 378 (24 800).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3113 cm⁻¹, 3068, 3039, 3029, 3016, 3010 (w, C-H, arom.), 2992, 2976, 2938 (w, C-H, aliph.), 1733 (vs, C=O), 1622 (m, C \equiv N), 1603, 1581 (vs, C=C, arom.), 1543 (s, C=C, arom./C \equiv C, methin.), 1494, 1486 (s, C-H, aliph.), 1463 (m, C-H, aliph.), 1367 (vs), 1350 (s), 1307 (s), 1299 (s), 1286 (vs), 1208 (vs), 1180 (s), 1166 (s), 1154 (s), 1116 (vs), 1084 (vs), 1038, 1029 (vs, BF₄⁻), 1004 (s), 996 (s), 975 (m), 961 (s), 918 (m), 834 (m), 760 (s, vier benachb. arom. C-H), 749, 697 (s, fünf benachb. arom. C-H), 615 (m).

C ₂₁ H ₂₃ BF ₄ N ₂ O (406.2):	ber.	C 62.09	H 5.71	N 6.90
	gef.	C 62.07	H 5.76	N 7.12

6.3.6. 2-(4-[N-acetanilino]-1,3-butadienyl)-1,3,3-trimethylindoleninium-tetrafluoroborat (11)



In Anlehnung an BROOKER et al.^[84] wird eine Mischung von 8.88 g (34.0 mmol) **5a** und 8.80 g (34.0 mmol) Malonaldehyd-bis-(phenylimin) Monohydrochlorid in 60 ml Essigsäureanhydrid unter Feuchtigkeitsausschluß 15 min unter Rückfluß erhitzt. Dabei entsteht eine braungüne Lösung. Der auf Raumtemp. abgekühlten Reaktionsmischung wurden unter kräftigem Rühren 300 ml Diethylether zugesetzt, der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit 100 ml Diethylether gewaschen. Man rührt zweimal mit 70 ml warmem Aceton und saugt das braune Produkt ab. Es wird aus ca. 20 ml Essigsäureanhydrid umkristallisiert. Das ausgefallene Produkt wäscht man auf dem Filter mit 5 ml Essigsäureanhydrid und 20 ml Diethylether. Nach dem Trocknen i. Vak. erhält man 5.89 g (40 %) **11** als dunkelbraune weiche Kristalle vom Schmp. 232–236 °C (langsame Zers.).

(Lit.^[84]: Darstellung als *N*-Ethylindoleninium-iodid-Derivat in 71proz. Rohausbeute nach dem Rühren in Aceton)

¹H-NMR:

δ = 1.68 (s, 6 H, 15-, 16-H), 2.04 (s, 3 H, 24-H), 3.79 (s, 3 H, 14-H), 5.47–5.53 (m, 1 H, 12-H), 6.84 (d, $^3J_{10,11}$ = 15.1 Hz, 1 H, 10-H), 7.44–7.49 (m, 2 H, 18-, 22-H), 7.50–7.67 (m, 5 H, 5-, 6-, 19-, 20-, 21-H), 7.70–7.72 (m, 1 H, 7-H), 7.76–7.78 (m, 1 H, 4-H), 8.46–8.53 (m, 1 H, 11-H), 8.87 (d, $^3J_{13,12}$ = 13.2 Hz, 1 H, 13-H).

¹³C-NMR:

δ = 23.3 (q, C-24, 2.04^{CHC}), 25.6 (q, C-15, -16, 1.68^{CHC}), 33.1 (q, C-14, 3.79^{CHC}), 51.1 (s, C-3), 111.8 (d, C-10, 6.84^{CHC}), 112.8 (d, C-12, 5.50^{CHC}), 114.1 (d, C-7, 7.71^{CHC}, 7.51^{COL}), 122.6 (d, C-4, 7.77^{CHC}, 7.54^{COL}), 128.1 (d, C-5, 7.51^{CHC}, 7.71^{COL}), 128.4 (d, C-18, -22, 7.45^{CHC}, 7.60^{COL}), 128.7 (d, C-6, 7.55^{CHC}, 7.77^{COL}), 129.6 (d, C-20, 7.60^{CHC}, 7.45^{COL}), 130.4 (d, C-19, -21, 7.64^{CHC}), 137.8 (s, C-17, 7.64^{COL}), 141.8 (s, C-8, [3.79, 7.55, 7.77]^{COL}), 142.8 (s, C-9, [1.68, 7.50, 7.71]^{COL}), 147.5 (d, C-13, 8.87^{CHC}), 156.4 (d, C-11, 8.50^{CHC}, 8.87^{COL}), 169.6 (s, C-23, 2.04^{COL}), 180.5 (s, C-2, [1.68, 3.79]^{COL}).

MS (FAB): [Kat⁺ (C₂₃H₂₅N₂O⁺)] = 345.2 u.

m/z (%): pos.: 345 (100) [Kat⁺].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 266 nm, (7 100), 344 (2 500), 452 (48 4), 482 (sh, 31 800), 492 (sh, 24 000).

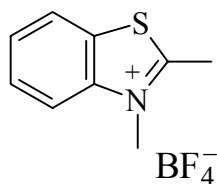
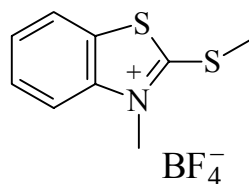
IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3073 cm⁻¹, 3053, 3043, 3033, 3017 (w, C-H, arom.), 2990, 2975, 2958, 2952, 2933 (w, C-H, aliph.), 2879 (w, C-H, NCH₃), 1706 (m, C=O), 1610 (m, C \equiv N), 1600 (m, C=C, arom.), 1574 (vs, C=C, arom./C \equiv C, methin.), 1518 (s, C=C, arom.), 1492 (m), 1476, 1466 (s, C-H, aliph.), 1419 (m), 1378 (m), 1348 (m), 1324 (m), 1305 (s), 1289 (s), 1272 (m), 1262 (m), 1229 (m), 1188 (s), 1171 (s), 1162 (s), 1154 (s), 1137 (m), 1113 (s), 1084 (s), 1058, 1029 (s, BF₄⁻) 1009 (s), 933 (m), 700 (m), 653 (m).

C ₂₃ H ₂₅ BF ₄ N ₂ O (432.3):	ber.	C 63.91	H 5.83	N 6.48
	gef.	C 63.61	H 6.01	N 6.41

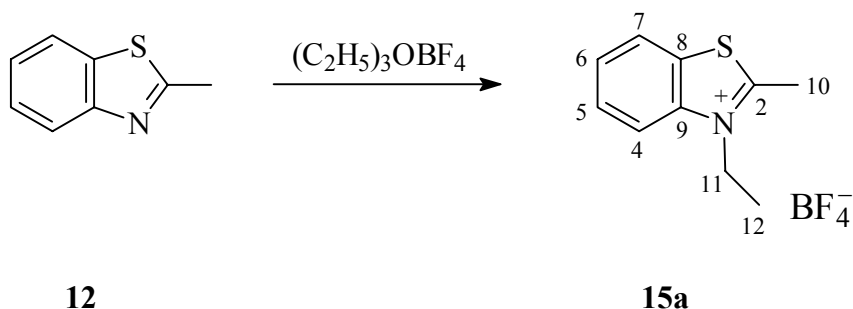
6.3.7. Darstellung der Vorstufen mit Benzothiazol Grundkörpern

Die Quartärsalze 2,3-Dimethylbenzothiazolium-tetrafluoroborat **17** und 3-Methyl-2-methylmercapto-benzothiazolium-tetrafluoroborat **18** standen zur Verfügung.

**17****18**

6.3.7.1. Quartärsalze durch Quatärnisierung mit Triethyloxonium- und Trimethyloxonium-tetrafluoroborat

In Anlehnung an REICHARDT^[79] wird eine Lösung von 70 mmol 2-Methyl-benzothiazols **12** bzw. 2-Methylmercapto-benzothiazol **13** in 60 ml wasserfreiem Dichlormethan unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren bei 0 °C mit 13.87 g (73.0 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat versetzt und 15 min bei dieser Temp. gerührt. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen, rührt noch 4–8 h und fügt 5 ml Ethanol und 30 ml Diethylether zu der auf 0 °C gekühlten Suspension hinzu. Der weiße Niederschlag wird abgesaugt, mit wenigen Millilitern Diethylether gewaschen, aus Ethanol umkristalliert und das abgesaugte Produkt i. Vak. getrocknet.

3-Ethyl-2-methyl-benzothiazolium-tetrafluoroborat^[79] (15a)

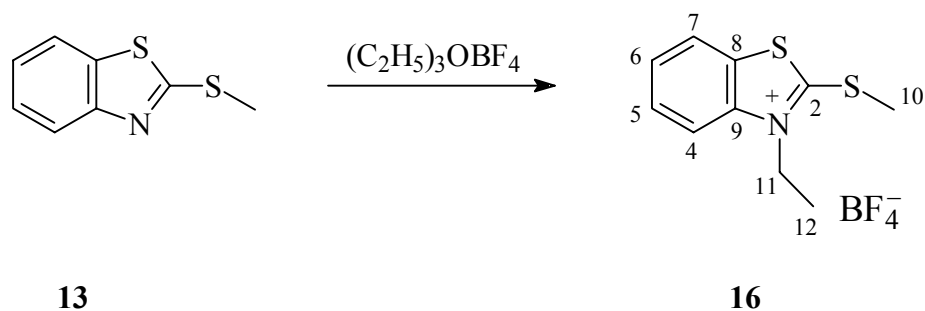
Aus 10.44 g **12** erhält man 14.29 g (77 %) **15a** vom Schmp. 127–129 °C (Lit.^[79]: 130 °C).

¹H-NMR (200.13 MHz):

δ = 1.46 (t, $^3J_{12,11}$ = 7.3 Hz, 3 H, 12-H), 3.21 (s, 3 H, 10-H), 4.77 (q, $^3J_{11,12}$ = 7.3 Hz, 2 H, 11-H), 7.76–7.94 (m, 2 H, 5-, 6-H), 8.31–8.35 (m, 1 H, 4-H), 8.41–8.46 (m, 1 H, 7-H).

¹³C-NMR (50.32 MHz):

δ = 13.1 (q, C-12), 16.5 (q, C-10), 44.7 (t, C-11), 116.6 (d, C-4), 124.6 (d, C-7), 128.1 (d, C-6), 129.2 (s, C-8), 129.4 (d, C-5), 140.5 (s, C-9), 176.9 (s, C-2).

3-Ethyl-2-methylmercapto-benzothiazolium-tetrafluoroborat (16)

Aus 12.69 g **13** erhält man 13.92 g (67 %) **16** vom Schmp. 138–140 °C. Lit.^[94]: 132–134 °C als Iodid.

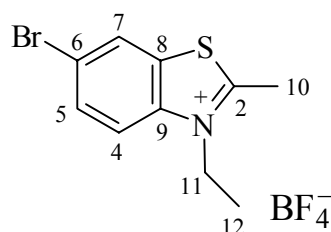
¹H-NMR (200.13 MHz):

δ = 1.46 (t, $^3J_{12,11}$ = 7.3 Hz, 3 H, 12-H), 3.21 (s, 3 H, 10-H), 4.77 (q, $^3J_{11,12}$ = 7.3 Hz, 2 H, 11-H), 7.76–7.94 (m, 2 H, 5-, 6-H), 8.31–8.35 (m, 1 H, 4-H), 8.41–8.46 (m, 1 H, 7-H).

¹³C-NMR (50.32 MHz):

δ = 12.0 (q, C-12), 18.0 (q, C-10), 45.3 (t, C-11), 115.5 (d, C-4), 124.1 (d, C-7), 127.1 (d, C-6), 128.7 (s, C-8), 129.3 (d, C-5), 141.4 (s, C-9), 180.8 (s, C-2).

6.3.7.2. 6-Brom-3-ethyl-2-methyl-benzothiazolium-tetrafluoroborat^[91, als Bromid] (**15c**)



Die Darstellung erfolgt ähnlich der der 5-Brom-Fischerbase **4c**; es wird hierbei anstelle einer Methylenbase ein Quartärsalz eingesetzt.

Zu einer Lösung von 13.26 g (50.02 mmol) Quartärsalz **15a** in 20 ml konz. H₂SO₄ wird bei Raumtemp. innerhalb von 2 h eine Lösung von 7.30 g (25.45 mmol) Dibromisocyanursäure (DBI)^[159] in 105 ml H₂SO₄ getropft und dann 5 h bei dieser Temp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf 300 g Eis gegossen. Man saugt vom entstandenen Niederschlag durch eine Fritte ab und versetzt das Filtrat unter Kühlung (MeOH/N₂) und kräftigem Rühren vorsichtig mit einer Lösung von ca. 900 ml 5 N NaOH. Sobald sich der während der Neutralisation entstehende weiße Niederschlag nicht mehr auflöst, werden 600 ml Diethylether hinzugefügt und dann mit der Zugabe der Base fortgefahren. Die Etherphase wird abgetrennt und die stark alkalische wässrige Phase nochmals mit 500 ml Diethylether geschüttelt. Man versetzt die vereinigten Etherphasen vorsichtig mit 100 ml 50proz. Tetrafluoroborsäure, filtriert den ausgefallenen Feststoff ab, wäscht mit wenig dest.

Wasser nach und kristallisiert aus Ethanol um. Es werden 4.13 g (24 %) feine weiße Kristalle von **15c** vom Schmp. 181–183 °C erhalten.

(Lit.^[91]: Darstellung als Bromid in 16proz. Ausbeute mit einem Schmp. von 197 °C).

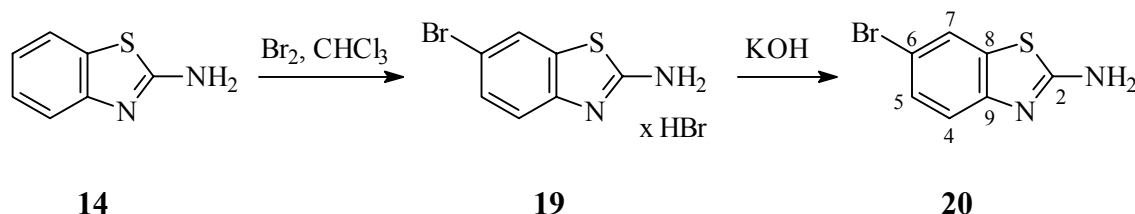
¹H-NMR (200.13 MHz):

δ = 1.44 (t, $^3J_{12,11} = 7.3$ Hz, 3 H, 12-H), 3.20 (s, 3 H, 10-H), 4.74 (q, $^3J_{11,12} = 7.3$ Hz, 2 H, 11-H), 8.06 (dd, $^3J_{5,4} = 9.0$, $^4J_{5,7} = 1.9$ Hz, 1 H, 5-H), 8.29 (d, $^3J_{4,5} = 9.0$ Hz, 1 H, 4-H), 8.68 (d, $^4J_{7,5} = 1.9$ Hz, 1 H, 7-H).

¹³C-NMR (50.32 MHz):

δ = 13.1 (q, C-12), 16.6 (q, C-10), 44.9 (t, C-11), 118.4 (d, C-4), 120.8 (s, C-6), 127.0 (d, C-7), 131.1 (s, C-8), 132.4 (d, C-5), 139.8 (s, C-9), 178.0 (s, C-2).

6.3.7.3. 6-Brom-benzothiazol-2-ylamin^[92] (**20**)



Nach HUNTER^[92] wird eine Lösung von 30.04 g (0.20 mol) **14** in 1000 ml Chloroform auf 0 °C gekühlt und in diese bei konstanter Temperatur unter Rühren langsam innerhalb von einer Stunde eine Lösung von 35.20 g (0.22 mol) Brom in 60 ml Chloroform getropft. Es scheidet sich ein gelber Feststoff ab. Die Suspension wird noch eine Stunde bei 0 °C gerührt, das ausgefallene Produkt abfiltriert und mit ca. 500 ml Chloroform gewaschen. Den gelblichen Feststoff verteilt man großflächig auf Filterpapier und läßt ihn bis zur vollständigen Entfärbung (ca. 5 d) im Abzug an der Luft liegen. Es werden 55.40 g (89 %) Rohprodukt des Hydrobromids **19** als weißer Feststoff erhalten und ohne weitere Reinigung zu **20** umgesetzt.

Eine Suspension von 46.5 g (0.15 mol) **19** in 1500 ml Diethylether versetzt man mit 600 ml einer 10proz. wässrigen Kaliumhydroxidlösung und läßt solange rühren, bis das Hydrobromid neutralisiert und die freigesetzte Base **20** in die Etherphase überführt ist. Die nun gelblich gefärbte Etherphase wird über Natriumsulfat getrocknet, der Diethylether am Rotationsverdampfer abdestilliert und der resultierende leicht bräunliche Rückstand zweimal mit 150 ml Diethylether extrahiert. Man erhält 19.6 g (57 %) **20** vom Schmp. 208–209 °C (Lit.^[92]: 210 °C).

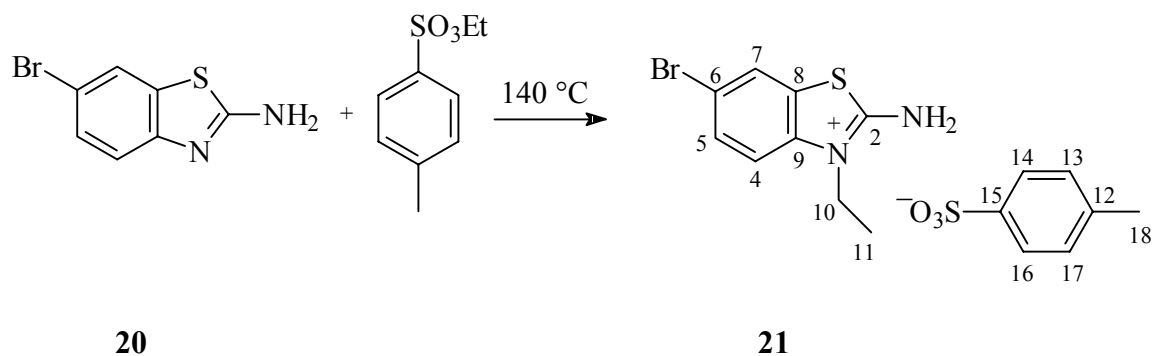
¹H-NMR (200.13 MHz):

δ = 7.22–7.26 (m, 1 H, 4-H), 7.30–7.36 (m, 1 H, 5-H), 7.61 (s, 2 H, NH₂), 7.68 (d, ⁴*J*_{7,5} = 1.9 Hz, 1 H, 7-H).

¹³C-NMR (50.32 MHz):

δ = 112.1 (s, C-6), 119.1 (d, C-4), 123.2 (d, C-7), 128.2 (d, C-5), 133.1 (s, C-8), 152.0 (s, C-9), 167.1 (s, C-2).

6.3.7.4. 2-Amino-6-brom-3-ethyl-benzothiazolium-tosylat^[92, als Bromid] (**21**)



Die Darstellung erfolgt in Anlehnung an eine Vorschrift von FRY und KENDALL^[93] zur Quartärnisierung von 2-Methylmercaptobenzothiazol **13** mit *p*-Toluolsulfonsäureethylester. Eine Mischung von 15.4 g (67.2 mmol) **20** und 13.9 g (69.4 mmol) *p*-Toluolsulfonsäureethylester wird 4 h auf 140 °C erhitzt und dabei solange gerührt, wie es die zunehmende Viskosität der Reaktionsmischung erlaubt. Den nach Abschluß der Reaktion vorliegenden hellen Feststoff läßt man auf ca. 50 °C abkühlen, versetzt ihn mit ca.

100 ml Methanol, erhitzt bis zum vollständigen Lösen unter Rückfluß und läßt die Lösung 12 h im Kühlschrank stehen. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und noch zweimal aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 11.54 g (40 %) weißgraue Kristalle von **21** vom Schmp. 253–256 °C.

(Lit.^[92]: Darstellung als Bromid mit einem Schmp. von 245 °C, keine Ausbeuteangabe)

¹H-NMR:

δ = 1.26 (t, $^3J_{11,10} = 7.2$ Hz, 3 H, 11-H), 2.28 (s, 3 H, 18-H), 4.28 (q, $^3J_{10,11} = 7.2$ Hz, 2 H, 10-H), 7.12 (AA'XX', $N = 8.0$ Hz, 2 H, 13-, 17-H), 7.50 (AA'XX', $N = 8.1$ Hz, 2 H, 14-, 16-H), 7.66–7.74 (m, 2 H, 4-, 5-H), 8.25 (d, $^4J_{7,5} = 1.9$ Hz, 1 H, 7-H), 10.22 (s, breit, 2 H, NH₂).

¹³C-NMR:

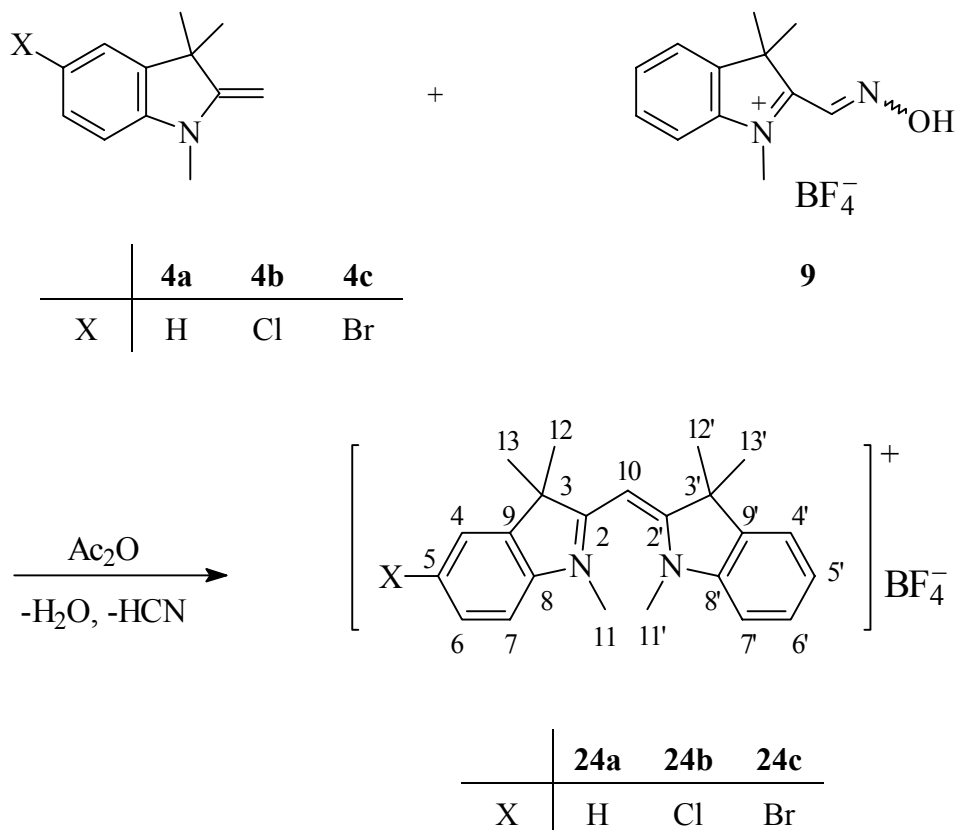
δ = 11.9 (q, C-11), 20.7 (q, C-18), 40.4 (t, C-10), 114.9 (d, C-4), 116.8 (s, C-6), 124.9 (s, C-8), 125.4 (d, C-13, -17), 126.0 (d, C-7), 128.0 (d, C-14, -16), 130.6 (d, C-5), 137.4 (s, C-9), 137.7 (s, C-12), 145.5 (s, C-15), 167.5 (s, C-2).

MS (FAB): [Kat⁺ (C₉H₁₀BrN₂S⁺)] = 257.1 u.

m/z (%): pos.: 259 (100) [Kat⁺, ⁸¹Br], 257 (98) [Kat⁺, ⁷⁹Br].

6.4. Monomethin-Cyanine

6.4.1. Aufbausynthesen von Indocyaninen



6.4.1.1. Bis(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-tetrafluoroborat (24a)^[66, 88]

Nach AAV 2 werden aus 17.41 g **9** und 10.39 g **4a** und anschließendem Umkristallisieren aus Ethanol 13.05 g (52 %) **24a** als große gelbe Kristalle vom Schmp. 246–247 °C (Lit.^[66]: 50 %, 248 °C) erhalten.

¹H-NMR:

δ = 1.59 (s, 12 H, 12-, 12'-, 13-, 13'-H), 3.29 (s, 6 H, 11-, 11'-H), 5.76 (s, 1 H, 10-H), 7.34–7.38 (m, 2 H, 5-, 5'-H), 7.47–7.52 (m, 4 H, 6-, 6'-, 7-, 7'-H), 7.65 ("d", 2 H, 4-, 4'-H).

^{13}C -NMR:

δ = 26.3 (q, C-12, -12', -13, -13'), 35.5 (q, C-11, -11'), 50.6 (s, C-3, -3'), 78.5 (d, C-10), 112.4 (d, C-7, -7'), 122.7 (d, C-4, -4'), 125.8 (d, C-5, -5'), 128.4 (d, C-6, -6'), 139.6 (s, C-9, -9'), 143.7 (s, C-8, -8'), 182.1 (s, C-2, -2').

UV/Vis (CH_2Cl_2):

λ_{max} (ϵ_{max}) = 252 (9 200), 294 (2 400), 258 (sh, 8 400), 264 (sh, 7 400 438 (36 600).

6.4.1.2. (5-Chlor-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-(1',3',3'-trimethylindolin-2'-yl)-monomethinium-tetrafluoroborat (24b)

Diese Verbindung ist nur mit anderen Gegenionen literaturbekannt^[95].

Nach **AAV 2** resultieren aus 17.41 g **9** und 12.46 g **4b** und anschließender Heißextraktion mit Ethanol 11.14 g (41 %) **24b** als feine gelbe Kristalle vom Schmp. 204–205 °C.

 ^1H -NMR:

δ = 1.58 (s, 6 H, 12-, 13-H), 1.59 (s, 6 H, 12', 13'-H), 3.24 (s, 3 H, 11-H), 3.32 (s, 3 H, 11'-H), 5.76 (s, 1 H, 10-H), 7.36–7.40 (m, 1 H, 5'-H), 7.48–7.64 (m, 4 H, 6-, 6', 7-, 7'-H), 7.67 ("d", 1 H, 4'-H), 7.80 (d, $^4J_{4,6} = 2.0$ Hz, 1 H, 4-H).

 ^{13}C -NMR:

δ = 26.1 (q, C-12, -13), 26.3 (q, C-12', -13'), 35.67 (q, C-11'), 35.75 (q, C-11), 50.7 (s, C-3'), 50.9 (s, C-3), 78.8 (d, C-10), 112.7 (d, C-7'), 113.7 (d, C-7), 122.8 (d, C-4'), 123.2 (d, C-4), 126.1 (d, C-5'), 128.3 (d, C-6), 128.5 (d, C-6'), 130.0 (s, C-5), 139.8 (s, C-9'), 141.6 (s, C-9), 142.8 (s, C-8), 143.5 (s, C-8'), 181.4 (s, C-2), 182.8 (s, C-2').

MS (FAB): $[\text{Kat}^+ (\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{ClN}_2^+)] = 365.2$ u; $^{11}\text{BF}_4^- = 87$ u.

m/z (%): pos.: 817 (0.6) $[2 \text{ Kat}^+ + \text{BF}_4^-, 2 \text{ }^{35}\text{Cl}, \text{ }^{11}\text{B}]$, 367 (35) $[\text{Kat}^+, \text{ }^{37}\text{Cl}]$, 365 (100) $[\text{Kat}^+, \text{ }^{35}\text{Cl}]$, 335 (16) $[\text{Kat}^+ - 2 \text{ CH}_3, \text{ }^{35}\text{Cl}]$.

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 238 nm (8 870), 254 (9 900), 296 (2 950), 440 (38 500).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3030 cm⁻¹, 3025 (w, C-H, arom.), 2972, 2962, 2930 (w, C-H, aliph.), 2872, (w, C-H, NCH₃), 1621, (w, C \equiv N), 1560 (s, C=C, arom./C \equiv C, methin.), 1509, 1500 (w, C=C, arom.), 1467 (m, C-H, aliph.), 1420 (w, C-H, aliph.), 1385 (m), 1287 (w), 1268 (w), 1250 (w), 1196 (w), 1131 (m), 1092 (m, C-Cl), 1053 (m, BF₄⁻), 1035 (m), 936 (w), 828 (w), 824 (m, zwei benachb. arom. C-H), 796 (w), 769 (w), 757 (w), 749 (w), 675 (m), 628 (w).

C₂₃H₂₆BClF₄N₂ (452.7): ber. C 61.02 H 5.79 N 6.19

gef. C 60.84 H 5.78 N 6.12

6.4.1.3. (5-Brom-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-(1',3',3'-trimethylindolin-2'-yl)-monomethinium-tetrafluoroborat (**24c**)^[56]

Das Farbsalz ist auch mit anderen Gegenionen literaturbekannt^[95].

Nach **AAV 2** werden aus 17.41 g **9** und 15.13 g **4c** und anschließender Heißextraktion mit Ethanol 11.94 g (40 %) **24c** als feine gelbe Kristalle vom Schmp. 248–249 °C erhalten.

¹H-NMR:

δ = 1.59 (s, 12 H, 12-, 12'-, 13-, 13'-H), 3.24 (s, 3 H, 11-H), 3.32 (s, 3 H, 11'-H), 5.76 (s, 1 H, 10-H), 7.36–7.40 (m, 1 H, 5'-H), 7.44 (d, ³J_{7,6} = 8.5 Hz, 1 H, 7-H), 7.48–7.56 (m, 2 H, 6'-, 7'-H), 7.65–7.68 (m, 2 H, 4'-, 6-H), 7.92 (d, ⁴J_{4,6} = 1.9 Hz, 1 H, 4-H).

¹³C-NMR:

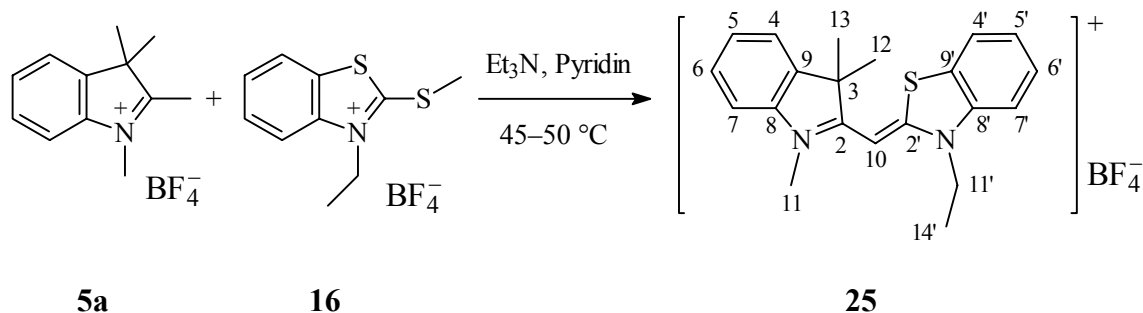
δ = 26.1 (q, C-12, -13), 26.3 (q, C-12', -13'), 35.68 (q, C-11'), 35.71 (q, C-11), 50.7 (s, C-3'), 51.0 (s, C-3), 78.8 (d, C-10), 112.7 (d, C-7'), 114.2 (d, C-7), 118.0 (s, C-5),

122.8 (d, C-4'), 125.9 (d, C-4), 126.1 (d, C-5'), 128.5 (d, C-6'), 131.2 (d, C-6), 139.8 (s, C-9'), 141.9 (s, C-9), 143.2 (s, C-8), 143.5 (s, C-8'), 181.2 (s, C-2), 182.9 (s, C-2').

MS (FAB): $[\text{Kat}^+ (\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{BrN}_2^+)] = 409.2 \text{ u.}$

m/z (%): pos.: 411 (98) $[\text{Kat}^+, {}^{81}\text{Br}]$, 409 (100) $[\text{Kat}^+, {}^{79}\text{Br}]$, 381 (14) $[\text{Kat}^+ - 2 \text{ CH}_3, {}^{81}\text{Br}]$, 379 (18) $[\text{Kat}^+ - 2 \text{ CH}_3, {}^{79}\text{Br}]$.

6.4.2. Aufbausynthese eines unsymmetrischen Monomethins mit Indolin- und Benzothiazolendgruppen: ein Indothiacyanin



(3'-Ethyl-benzothiazol-2'-yl)-(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-tetrafluoroborat (**25**)

Die Herstellung erfolgt in Anlehnung an Vorschriften GRAHN^[98] und von KENDALL und SUGGATE^[97].

Eine Mischung aus 5.22 g (20.07 mmol) Indoleninium-tetrafluoroborat **5a**, 5.95 g (20.02 mmol) *N*-Ethyl-2-methylmercapto-benzothiazolium-tetrafluoroborat **16** und 1.5 ml (10.8 mmol) wasserfreiem Triethylamin in 50 ml wasserfreiem Pyridin wird unter Stickstoffatmosphäre 4 h bei 45–50 °C gerührt. In die auf Raumtemp. abgekühlte rotbraune Reaktionslösung tropft man unter kräftigem Rühren ca. 80 ml Diethylether und läßt solange weiterrühren, bis das sich zunächst ölig abscheidende Produkt nur noch als gelber Feststoff vorliegt. Von dem Farbstoff wird abdekantiert, der Kolbenrückstand mit 50 ml Diethylether geschwenkt, abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Durch zweimalige Heißextraktion mit jeweils

25–30 ml Methanol, Absaugen des ausgefallenen Farbstoffs und Trocknen i. Vak. erhält man 5.86 g (69 %) **25** als feine gelborange Kristalle vom Schmp. 213–214 °C.

Die Verbindung ist als Perchlorat literaturbekannt^[97] [Ausb.: 10 %, Schmp. 240 °C (Zers.)].

¹H-NMR:

δ = 1.43 (t, $^3J_{14',11'} = 7.1$ Hz, 3 H, 14'-H), 1.70 (s, 6 H, 12-,13-H), 3.61 (s, 3 H, 11-H), 4.66 (q, $^3J_{11',14'} = 7.1$ Hz, 2 H, 11'-H), 6.05 (s, 1 H, 10-H), 7.23–7.27 (m, 1 H, 5-H), 7.38–7.44 (m, 2 H, 6-, 7-H), 7.53–7.57 (m, 2 H, 4-, 5'-H), 7.68–7.72 (m, 1 H, 6'-H), 7.96 ("d", 1 H, 7'-H), 8.15 ("d", 1 H, 4'-H)

¹³C-NMR:

δ = 12.1 (q, C-14'), 24.6 (q, C-12, -13), 35.3 (q, C-11), 42.4 (t, C-11'), 49.3 (s, C-3), 81.6 (s, C-10), 111.0 (d, C-7), 114.4 (d, C-7'), 122.2 (d, C-4), 123.2 (d, C-4'), 124.7 (s, C-5), 125.9 (d, C-5'), 126.2 (s, C-9'), 128.3 (d, C-6'), 128.5 (d, C-6), 139.5 (s, C-9), 139.6 (s, C-8'), 143.4 (s, C-8), 163.6 (s, C-2'), 174.7 (s, C-2).

Die Signale für C-10 und C-11 sind breit und schwach. Die chemische Verschiebung von C-11 wurde direkt aus dem Spektrum bestimmt.

MS (FAB): [Kat⁺ (C₂₁H₂₃N₂S⁺)] = 335.2 u.

m/z (%): pos.: 337 (6) [Kat⁺, ³⁴S], 335 (100) [Kat⁺, ³²S], 320 (6) [Kat⁺ - CH₃, ³²S], 291 (11) [Kat⁺ - CH₃, - C₂H₅, ³²S].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 252 nm (12 200), 260 (sh, 10 900), 266 (sh, 9 400), 282 (6 200), 296 (3 800), 304 (3 300), 438 (51 500).

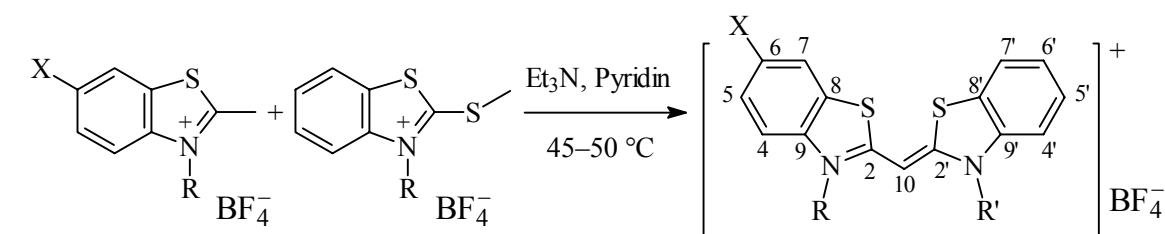
IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3105 cm⁻¹, 3006 (vw, C-H, arom.), 2983, 2935 (w, C-H, aliph.), 2871, 2864 (vw, C-H, NCH₃, NC₂H₅), 1616, (w, C≡N), 1591 (m), 1537 (vs, C=C, arom./C≡C, methin.), 1490 (s, C=C, arom.), 1463, 1440 (s, C-H, aliph.), 1387 (m), 1360 (s), 1332 (m), 1317 (m), 1289 (s), 1263 (m), 1239 (s), 1226 (s), 1216 (m), 1168 (m), 1162 (m), 1126 (s), 1085 (s), 1048 (vs, BF₄⁻), 1035 (vs), 1021 (s), 948 (m), 928 (m), 870

(w), 828 (w), 782 (m), 754 (s, vier benachb. aromat. C-H), 732 (w), 723 (w), 708 (w), 690 (m), 660 (w), 618 (w).

C₂₁H₂₃BF₄N₂S (422.3): ber. C 59.73 H 5.49 N 6.63
gef. C 59.74 H 5.55 N 6.39

6.4.3. Aufbausynthesen von Thiacyaninen



	X	R		R		X	R	R'
17	H	CH ₃	18	CH ₃	26	H	CH ₃	CH ₃
15a	H	C ₂ H ₅	16	C ₂ H ₅	27a	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
15c	Br	C ₂ H ₅			27b	Br	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅

6.4.3.1. Bis(3-methyl-benzothiazol-2-yl)-monomethinium-tetrafluoroborat (**26**)^[98]

Eine Mischung aus 5.03 g (20.03 mmol) *N*-Methylbenzothiazolium-tetrafluoroborat **17**, 5.67 g (20.03 mmol) *N*-Methyl-2-methylmercapto-benzothiazolium-tetrafluoroborat **18** und 1.5 ml (10.8 mmol) wasserfreiem Triethylamin in 80 ml wasserfreiem Pyridin wird unter Stickstoffatmosphäre 3 h bei 45 °C gerührt. Aus der auf Raumtemp. abgekühlten Reaktionslösung wird der ausgefallene quittegelbe Farbstoff abgesaugt und mit 20 ml Diethylether/Methanol (1/1) gewaschen.

Durch zweimalige Heißextraktion mit jeweils 50 ml Methanol, Absaugen des ausgefallenen Farbstoffs und Trocknen i. Vak. erhält man 3.32 g (42 %) **26** als hellgelbes Pulver vom Schmp. 334–336 °C (Zers.) (Lit.^[98]: 219 °C, (Zers.)).

¹H-NMR:

δ = 3.97 (s, 6 H, NCH₃), 6.61 (s, 1 H, 10-H), 7.41–7.45 (m, 2 H, 6-, 6'-H), 7.59–7.63 (m, 2 H, 5-, 5'-H), 7.80 ("d", 2 H, 4-, 4'-H), 8.14 ("d", 2 H, 7-, 7'-H).

¹³C-NMR:

δ = 34.0 (q, NCH₃), 82.7 (d, C-10), 113.7 (d, C-4, -4'), 123.3 (d, C-7, -7'), 124.6 (s, C-8, -8'), 124.8 (d, C-6, -6'), 128.4 (d, C-5, -5'), 140.6 (s, C-9, -9'), 161.9 (s, C-2, -2').

UV/Vis (MeOH):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 240 nm (18 600), 266 (8 700), 280 (sh, 6 000), 292 (sh, 3 200), 312 (2 600), 408 (sh, 56 700), 422 (83 300).

6.4.3.2. Bis(3-ethyl-benzothiazol-2-yl)-monomethinium-tetrafluoroborat (27a)^[98]

Die Herstellung erfolgt wie für **26** beschrieben.

Aus 5.31 g (20.03 mmol) *N*-Ethyl-2-methylbenzothiazolium-tetrafluoroborat **15a** und 5.95 g (20.02 mmol) *N*-Ethyl-2-methylmercapto-benzothiazolium-tetrafluoroborat **16** erhält man 3.08 g (36 %) **27a** als hellgelbes Pulver vom Schmp. 337–339 °C (Zers.) (Lit.^[98]: 245.5 °C, (Zers.)).

¹H-NMR:

δ = 1.37 (t, ³*J*_{12,11} = 7.1 Hz, 6 H, NCH₂CH₃), 4.66 (q, ³*J*_{11,12} = 7.1 Hz, 4 H, NCH₂CH₃), 6.69 (s, 1 H, 10-H), 7.44–7.48 (m, 2 H, 6-, 6'-H), 7.62–7.67 (m, 2 H, 5-, 5'-H), 7.85 ("d", 2 H, 4-, 4'-H), 8.17 ("dd", 2 H, 7-, 7'-H).

¹³C-NMR:

δ = 12.2 (q, NCH₂CH₃), 41.6 (t, NCH₂CH₃), 81.8 (d, C-10), 113.5 (d, C-4, -4'), 123.5 (d, C-7, -7'), 124.9 (d, C-6, -6'), 125.0 (s, C-8, -8'), 128.6 (d, C-5, -5'), 139.7 (s, C-9, -9'), 161.3 (s, C-2, -2').

MS (FAB): $[\text{Kat}^+ (\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{S}_2^+)] = 339.2$ u.

m/z (%): pos.: 341 (12) $[\text{Kat}^+, {}^{32}\text{S}, {}^{34}\text{S}]$, 339 (100) $[\text{Kat}^+, 2 {}^{32}\text{S}]$.

UV/Vis ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{max}}) = 238$ nm (19 900), 262 (8 400), 274 (sh, 6 300), 286 (sh, 3 800), 300 (3 400),
408 (sh, 61 800), 420 (85 600).

(MeOH):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{max}}) = 240$ nm (18 900), 260 (sh, 8 200), 266 (8 800), 280 (sh, 6 100), 300 (3 100),
408 (sh, 55 600), 424 (84 600).

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{BF}_4\text{S}_2\text{N}_2$ (426.3): ber. C 53.53 H 4.49 N 6.57

gef. C 53.37 H 4.21 N 6.67

Die Verbindung ist literaturbekannt^[98]. Zur Bestimmung ihrer nichtlinear optischen Eigenschaften dritter Ordnung sollte jedoch ein möglichst elementaranalysenreines Produkt vorliegen. Um dies zu gewährleisten, wurde eine vollständige Charakterisierung (mit Ausnahme des IR-Spektrums) durchgeführt.

6.4.3.3. (6-Brom-3-ethylbenzothiazol-2-yl)-(3'-ethylbenzothiazol-2'-yl)-monomethinium-tetrafluoroborat (**27b**)

Die Herstellung erfolgt mit dem halben Ansatz wie für **26** beschrieben.

Aus 3.44 g (10.00 mmol) 6-Brom-3-ethyl-2-methylbenzothiazolium-tetrafluoroborat **15c** und 2.972 g (10.001 mmol) 3-Ethyl-2-methylmercapto-benzothiazolium-tetrafluoroborat **16** in 50 ml wasserfreiem Pyridin erhält man durch dreimalige Heißextraktion mit jeweils 50 ml Methanol, Abfiltrieren des ausgefallenen Feststoffs und Trocknen i. Vak. 2.75 g (54 %) **27b** als feines hellgelbes Pulver vom Schmp. 333–335 °C.

¹H-NMR:

δ = 1.33–1.38 (m, 6 H, NCH₂CH₃, [NCH₂CH₃']), 4.59–4.68 (m, 4 H, NCH₂CH₃, [NCH₂CH₃']), 6.65 (s, 1 H, 10-H), 7.45–7.48 (m, 1 H, 6'-H), 7.62–7.66 (m, 1 H, 5'-H), 7.75–7.78 (m, 2 H, 4-, 5-H), 7.86 ("d", 1 H, 4'-H), 8.18 ("d", 1 H, 7'-H), 8.39 ("s", 1 H, 7-H).

¹³C-NMR:

δ = 12.1 (q, [NCH₂CH₃']), 12.3 (q, NCH₂CH₃), 41.7 (t, NCH₂CH₃) und (t, [NCH₂CH₃']), 82.0 (d, C-10), 113.7 (d, C-4'), 115.0 (d, C-4), 116.5 (s, C-6), 123.5 (d, C-7'), 125.1 (d, C-6') und (s, C-8'), 125.7 (d, C-7), 126.9 (s, C-8), 128.6 (d, C-5'), 131.3 (d, C-5), 139.1 (s, C-9), 139.6 (s, C-9'), 161.1 (s, C-2), 161.6 (s, C-2').

MS (FAB): [Kat⁺ (C₁₉H₁₈BrN₂S₂⁺)] = 417.2 u.

m/z (%): pos.: 421 (12) [Kat⁺, ⁸¹Br, ³⁴S], 419 (100) [Kat⁺, (⁷⁹Br, ³⁴S), (⁸¹Br, ³²S)], 417 (84) [Kat⁺, ⁷⁹Br, ³²S].

UV/Vis (MeOH):

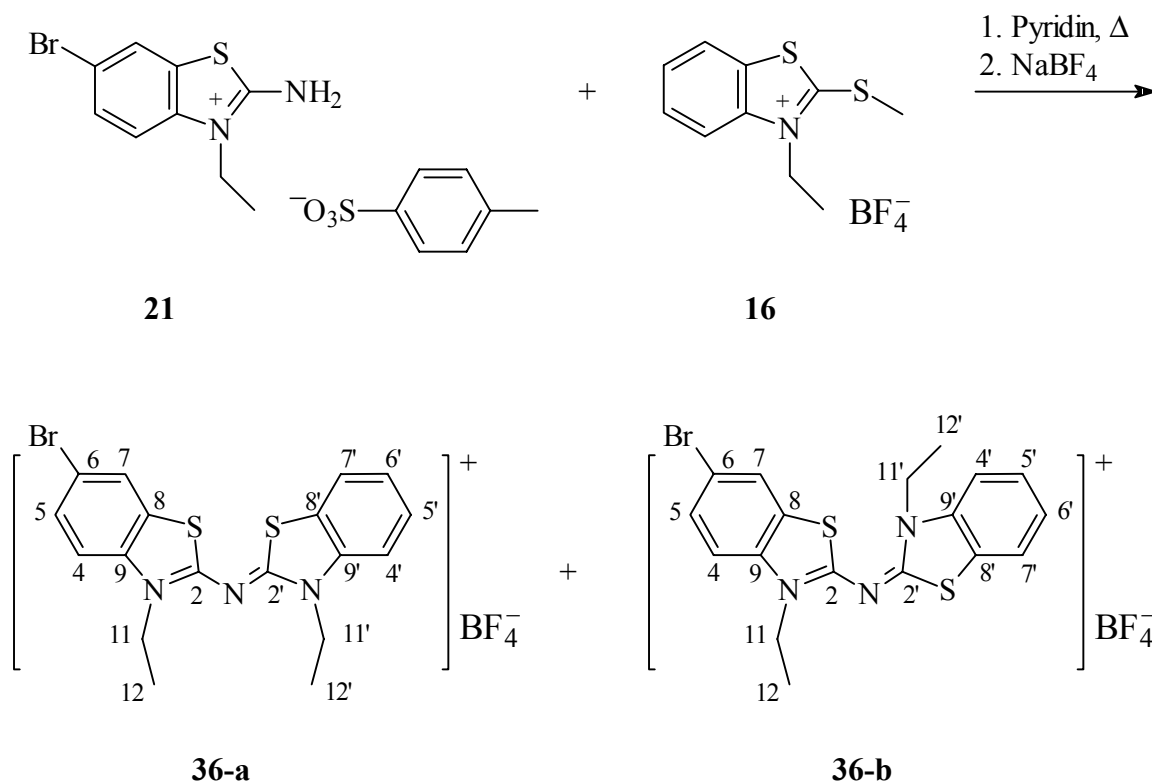
λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 244 nm (17 800), 270 (10 000), 288 (sh, 4 000), 412 (sh, 59 200), 428 (90 400).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3077 cm⁻¹, (vw, C-H, arom.), 2991, 2985, 2981, 2974, 2934 (vw, C-H, aliph.), 1583 (m, C[≡]N), 1524 (vs, C=C, arom./C[≡]C, methin.), 1465 (s, C-H, aliph.), 1403 (w, C-H, aliph.), 1385 (w), 1372 (m), 1334 (m), 1310 (w), 1265 (s), 1236 (m), 1137 (w), 1085 (s, C-Br), 1069 (s), 1049, 1035 (s, BF₄⁻), 1021 (s), 790 (w), 752 (w), 747 (m).

C₁₉H₁₈BBBrF₄N₂S₂ (505.2): ber. C 45.17 H 3.59 N 5.55
gef. C 44.87 H 3.52 N 5.52

6.4.4. α -Aza-(6-brom-3-ethylbenzothiazol-2-yl)-(3'-ethylbenzothiazol-2'-yl)-monomethinium-tetrafluoroborat (36)



Die Darstellung erfolgt in Anlehnung an KENDALL^[49] für unsymmetrische Aza-Cyanine.

Eine Mischung aus 8.588 g (20.00 mmol) **21**, 5.943 g (20.00 mmol) **16** und 50 ml wasserfreiem Pyridin wird unter Feuchtigkeitsausschluß 2 h bis zum Sieden erhitzt. Die noch heiße gelbliche Reaktionslösung läßt man unter kräftigem Rühren in 600 ml einer 70 °C warmen 5proz. wässrigen Natriumtetrafluoroboratlösung einfließen. Der nach dem Abkühlen auf Raumtemp. ausgeflockte weißgelbe Feststoff wird abfiltriert und mit 40 ml MeOH/H₂O (1/1) gewaschen. Durch zweimalige Heißextraktion des Rohprodukts mit jeweils 50 ml Methanol, Abfiltrieren des ausgefallenen Farbstoffs und Trocknen i. Vak. erhält man 5.97 g (59 %) **36** als weißes bis blaßgelbes watteartiges Produkt vom Schmp. 290–291 °C.

Das ¹H-NMR Spektrum zeigt neben den erwarteten Signalen noch weitere Peaks mit den gleichen Aufspaltungsmustern der Hauptsignale. Nicht jedem Hauptpeak ist ein Nebenpeak zuzuordnen, da letztere oft von ersteren überlagert werden. Die integralen Verhältnisse von Haupt- zu Nebenpeaks betragen 4 : 1 (Abb. 50 und 51). Die Nebenpeaks der bromierten

Endgruppe sind deutlicher aufgelöst (tieffeldverschoben) als die der nichtbromierten Endgruppe (leicht hochfeldverschoben und vom Hauptpeak z.T. überlagert). Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt einige kleine Peaks neben den Hauptsignalen.

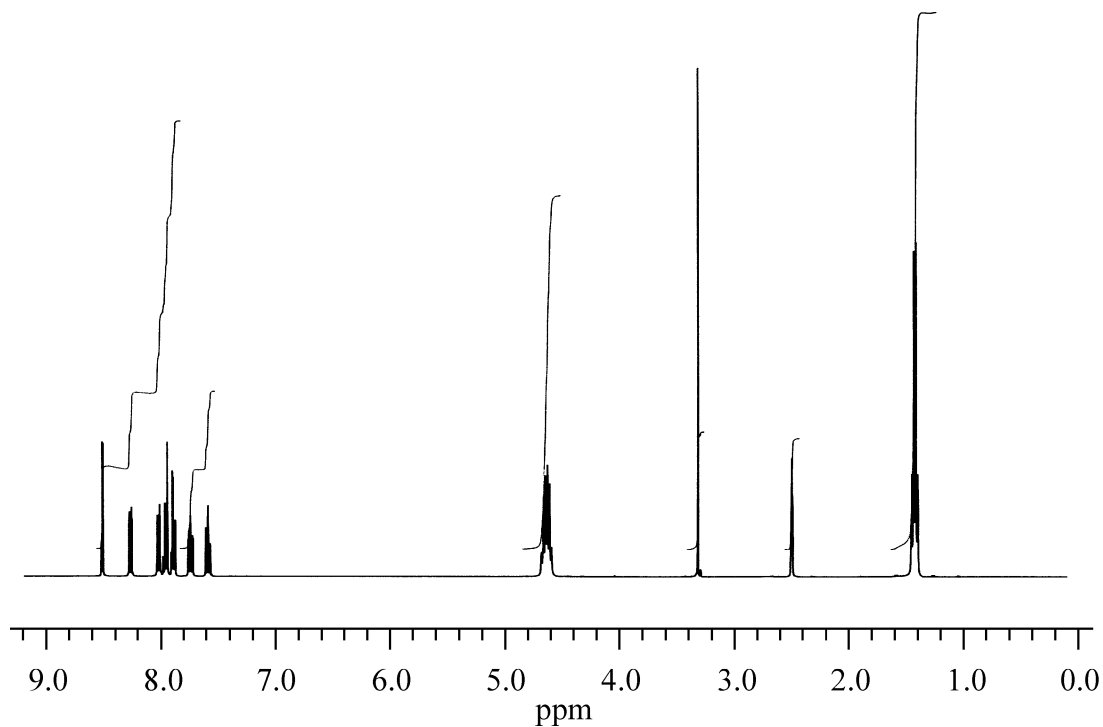


Abb. 50: ^1H -NMR-Spektrum von **36**.

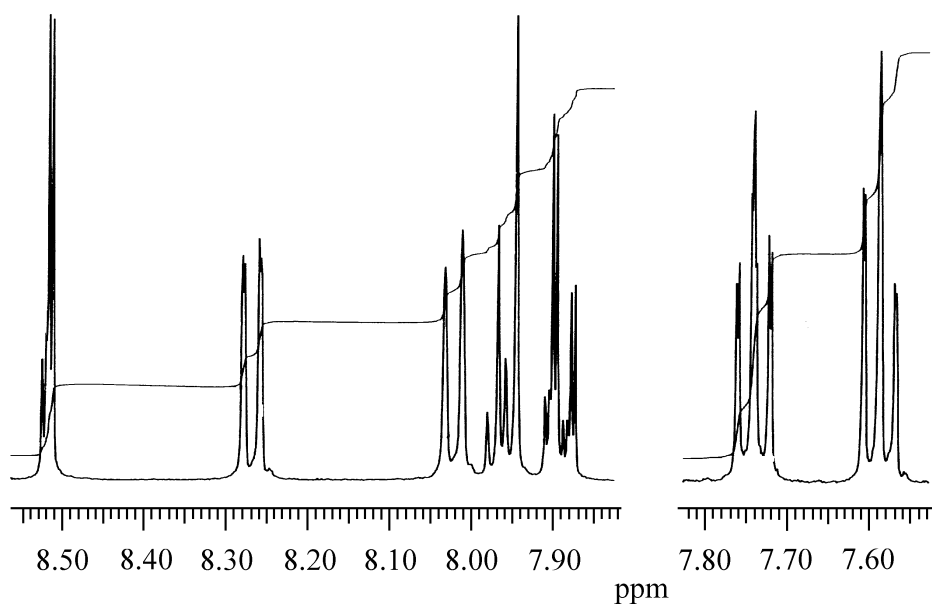


Abb. 51: Mit 20 Hz/cm gedehnter Aromatenbereich des ^1H -NMR-Spektrums von **36**.

Da selbst durch mehrfache Umkristallisations- und Extraktionsversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln keine Änderung der integralen Verhältnisse zu beobachten war, im FAB-Massenspektrum nur die gewünschte Verbindung registriert, ein scharfer Schmelzpunkt ermittelt und eine befriedigende Elementaranalyse erhalten wurde, können die Nebenpeaks nicht von einer Verunreinigung herrühren.

Dieser Befund kann wie folgt interpretiert werden: BTP liegt als Gemisch der Isomeren **36-a** und **36-b** vor, die sich in ihren semiempirisch berechneten Bildungsenthalpien (AM1) nur um 4.4 kcal/mol unterscheiden. Diese Annahme wird noch durch FRIEDRICH^[104] gestützt. Er führte Untersuchungen an Cyaninen durch und fand, daß *N*-Methyl-Aza-Monomethin-Cyanine mit Benzothiazolendgruppen vorwiegend in der mono-cis-Form vorliegen. Aufgrund des größeren Raumbedarfs der Ethylgruppe scheint bei der betrachteten Verbindung **36** die all-trans-Form zu überwiegen.

¹H-NMR:

δ = 1.41–1.46 (m, 6 H, a-, b-NCH₂CH₃, a-, b-[NCH₂CH₃']), 4.60–4.69 (m, 4 H, a-, b-NCH₂CH₃, a-, b-[NCH₂CH₃']), 7.57–7.61 (m, 1 H, a-, b-6'-H), 7.72–7.76 (m, 1 H, a-, b-5'-H), 7.89 (dd, ³J_{5,4} = 8.9 Hz, ⁴J_{5,7} = 2.0 Hz, 0.8 H, a-5-H), 7.90 (dd, ³J_{5,4} = 8.9 Hz, ⁴J_{5,7} = 2.1 Hz, 0.2 H, b-5-H), 7.95 (d, ³J_{4,5} = 8.9 Hz, 0.8 H, a-4-H), 7.97 (d, ³J_{4,5} = 8.9 Hz, 0.2 H, b-4-H), 8.01–8.03 (m, 1 H, a-, b-4'-H), 8.26–8.28 (m, 1 H, a-, b-7'-H), 8.51 (d, ⁴J_{7,5} = 2.0 Hz, 0.8 H, a-7-H), 8.52 (d, ⁴J_{7,5} = 2.1 Hz, 0.2 H, b-7-H).

¹³C-NMR:

δ = 12.6 (q, a-, b-[NCH₂CH₃']), 12.7 (q, a-, b-NCH₂CH₃), 41.9 und 42.0 (t, a-, b-NCH₂CH₃) und (t, a-, b-[NCH₂CH₃']), 114.4 (d, a-, b-C-4'), 116.0 (d, a-C-4), 116.1 (d, b-C-4), 117.5 (s, a-C-6), 117.7 (s, b-C-6), 124.1 (s, a-, b-C-8'), 124.3 (d, a-, b-C-7'), 125.8 (s, a-, b-C-8), 126.0 (d, a-, b-C-6'), 126.4 (d, a-, b-C-7), 128.9 (d, a-, b-C-5'), 131.6 (d, a-, b-C-5), 136.4 (s, a-, b-C-9), 137.0 (s, a-, b-C-9'), 165.4 (s, a-, b-C-2), 165.6 (s, a-, b-C-2').

MS (FAB): [Kat⁺ (C₁₈H₁₇BrN₂S₂⁺)] = 418.2 u.

m/z (%): pos.: 422 (5) [Kat⁺, ⁸¹Br, ³⁴S], 420 (100) [Kat⁺, (⁷⁹Br, ³⁴S), (⁸¹Br, ³²S)], 418 (78) [Kat⁺, ⁷⁹Br, ³²S], 340 (3) [Kat⁺, -Br, +H].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 230 nm (30 900), 246 (sh, 11 700), 270 (6 700), 284 (4 900), 290 (4 500),
298 (3 900), 306 (3 100), 348 (sh, 18 000), 374 (51 900), 386 (53 700).

IR (KBr):

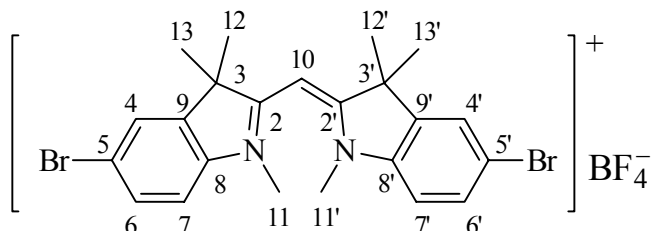
$\tilde{\nu}$ = 3077 cm⁻¹, 3019 (w, C-H, aromat.), 2979, 2938 (w, C-H, aliphat.), 1593 (m, C \equiv N),
1530 (vs, C=C, aromat./C \equiv C, methin.), 1465 (s, C-H, aliphat.), 1444, 1409 (m, C-H,
aliphat.), 1376 (m), 1360 (w), 1340 (m), 1332 (m), 1311 (m), 1290 (w), 1273 (w),
1242 (w), 1221 (w), 1083 (m, C-Br), 1067 (m), 1054, 1033 (m, BF₄⁻), 954 (w), 878
(w, isol. aromat. C-H), 817 (w, zwei benachb. aromat. C-H), 753 (w).

C₁₈H₁₇BBBrF₄N₃S₂ (506.2): ber. C 42.71 H 3.39 N 8.30

gef. C 42.56 H 3.33 N 8.28

6.4.5. Direkte Endgruppenhalogenierung von Monomethin-Cyaninen

6.4.5.1. Bis(5-brom-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-tetrafluoroborat (43)^[56]



Die Darstellung und Reinigung ist gegenüber der Literatur^[56] etwas vereinfacht worden.

Aus 0.836 g **24a** in 15 ml Chloroform und 1.92 g Brom in 3 ml Chloroform erhält man nach der AAV 7 0.945 g (82 %) **43** als gelbe Kristalle vom Schmp. 268–270 °C (Zers.).

¹H-NMR:

δ = 1.59 (s, 12 H, 12-, 12', 13-, 13'-H), 3.27 (s, 6 H, 11-, 11'-H), 5.75 (s, 1 H, 10-H), 7.47 (d, $^3J_{7,6}$ = 8.5 Hz, 2 H, 7-, 7'-H), 7.68 (dd, $^3J_{6,7}$ = 8.5, $^4J_{6,4}$ = 1.9 Hz, 2 H, 6-, 6'-H), 7.94 (d, $^4J_{4,6}$ = 1.9 Hz, 2 H, 4-, 4'-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.1 (q, C-12, -12', -13, -13'), 35.8 (q, C-11, -11'), 51.0 (s, C-3, -3'), 79.0 (d, C-10), 114.1 (d, C-7, -7'), 118.4 (s, C-5, -5'), 126.0 (d, C-4, -4'), 131.2 (d, C-6, -6'), 142.1 (s, C-9, -9'), 143.1 (s, C-8, -8'), 182.0 (s, C-2, -2').

MS (FAB): [Kat⁺ (C₂₃H₂₅Br₂N₂⁺)] = 487.2 u.

m/z (%): pos.: 491 (45) [Kat⁺, 2 ⁸¹Br], 489 (100) [Kat⁺, ⁸¹Br, ⁷⁹Br], 487 (46) [Kat⁺, 2 ⁷⁹Br].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

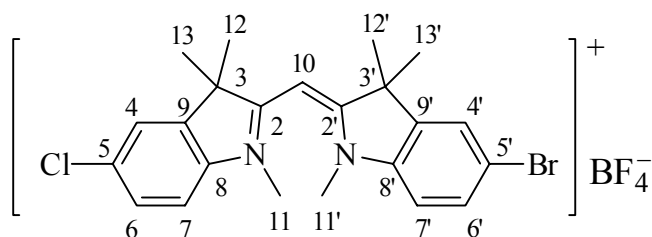
λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 242 nm (12 100), 258 (10 100), 298 (2 800), 308 (2 800), 444 (43 300).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2970 cm^{-1} , 2931 (vw, C-H, aliphat.), 2873 (vw, C-H, NCH_3), 1617 (w, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1554 (vs, $\text{C}=\text{C}$, aromat./ $\text{C}\equiv\text{C}$, methin.), 1492 (w), 1461, 1442, 1416 (w, C-H, aliphat.), 1396 (m), 1388 (m), 1376 (vs), 1342 (w), 1335 (w), 1268 (w), 1244 (s), 1196 (w), 1133 (m), 1128 (m), 1083 (vs, C-Br), 1051 (vs, BF_4^-), 1037 (vs), 880 (m, isol. aromat. C-H), 815 (s, zwei benachb. aromat. C-H), 768 (m), 660 (vs), 628 (s).

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{BBr}_2\text{F}_4\text{N}_2$ (576.1): ber. C 47.95 H 4.37 N 4.86
gef. C 47.94 H 4.45 N 4.73

6.4.5.2. (5-Chlor-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-(5'-brom-1',3',3'-trimethylindolin-2'-yl)-monomethinium-tetrafluoroborat (**44**)



Aus 0.905 g **24b** in 15 ml Chloroform und 1.28 g Brom in 3 ml Chloroform erhält man nach der **AAV 7** 0.87 g (82 %) **44** als gelbe Kristalle vom Schmp. 274–275 °C.

^1H -NMR:

δ = 1.59 (s, 12 H, 12-, 12', 13-, 13'-H), 3.26 (s, 3 H, 11-H), 3.27 (s, 3 H, 11'-H), 5.75 (s, 1 H, 10-H), 7.46 (d, $^3J_{7',6'} = 8.5$ Hz, 1 H, 7'-H), 7.52 (d, $^3J_{7,6} = 8.5$ Hz, 1 H, 7-H), 7.55 (dd, $^3J_{6,7} = 8.5$, $^4J_{6,4} = 1.9$ Hz, 1 H, 6-H), 7.68 (dd, $^3J_{6',7'} = 8.5$, $^4J_{6',4'} = 1.9$ Hz, 1 H, 6'-H), 7.82 (d, $^4J_{4,6} = 1.9$ Hz, 1 H, 4-H), 7.93 (d, $^4J_{4',6'} = 1.9$ Hz, 1 H, 4'-H).

^{13}C -NMR:

δ = 26.0 (q, C-12, -12', -13, -13'), 35.78 (q, C-11, 3.26^{CHC}), 35.83 (q, C-11', 3.27^{CHC}), 50.9 (s, C-3, 1.59^{COL}), 51.0 (s, C-3', 1.59^{COL}), 79.0 (d, C-10, 5.75^{CHC}), 114.0 (d, C-7,

7.52^{CHC}), 114.4 (d, C-7', 7.46^{CHC}), 118.4 (s, C-5', 7.46^{COL}), 123.2 (d, C-4, 7.82^{CHC}), 125.9 (d, C-4', 7.93^{CHC}, 7.68^{COL}), 128.3 (d, C-6, 7.55^{CHC}, 7.82^{COL}), 130.3 (s, C-5, 7.52^{COL}), 131.2 (d, C-6', 7.68^{CHC}, 7.93^{COL}), 141.8 (s, C-9, [1.59, 7.52]^{COL}), 142.1 (s, C-9', [1.59, 7.46]^{COL}), 142.6 (s, C-8, [3.26, 7.82]^{COL}), 143.1 (s, C-8', [3.27, 7.93]^{COL}), 181.9 (s, C-2, [1.59, 3.26]^{COL}) 182.2 (s, C-2', [1.59, 3.27]^{COL}).

MS (FAB): [Kat⁺ (C₂₃H₂₅BrClN₂⁺)] = 443.2 u; ¹¹BF₄⁻ = 87 u.

m/z (%): pos.: 447 (28) [Kat⁺, ⁸¹Br, ³⁷Cl], 445 (100) [Kat⁺, (⁷⁹Br, ³⁷Cl), (⁸¹Br, ³⁵Cl)], 443 (78) [Kat⁺, ⁷⁹Br, ³⁵Cl], 430 (11) [Kat⁺ - CH₃, (⁷⁹Br, ³⁷Cl), (⁸¹Br, ³⁵Cl)], 428 (9) [Kat⁺ - CH₃, ⁷⁹Br, ³⁵Cl], 415 (20) [Kat⁺ - 2 CH₃, (⁷⁹Br, ³⁷Cl), (⁸¹Br, ³⁵Cl)], 413 (17) [Kat⁺ - 2 CH₃, ⁷⁹Br, ³⁵Cl].

neg.: 619 (15) [Kat⁺ + 2 BF₄⁻, (⁷⁹Br, ³⁷Cl), (⁸¹Br, ³⁵Cl), 2 ¹¹B], 617 (15) [Kat⁺ + 2 BF₄⁻, ⁷⁹Br, ³⁵Cl, 2 ¹¹B], 87 (100) [BF₄⁻, ¹¹B], 86 (25) [BF₄⁻, ¹⁰B].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 242 nm (11 500), 256 (9 700), 298 (2 700), 306 (2 700), 444 (41 500).

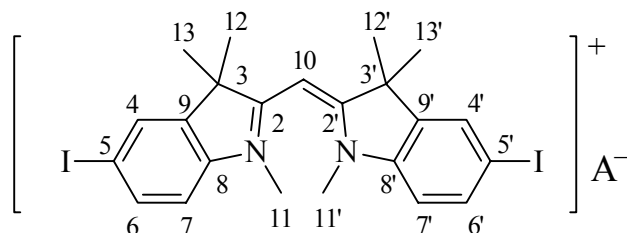
IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3010 cm⁻¹ (w, C-H, aromat.), 2970 (m, C-H, aliphat.), 2930 (w, C-H, aliphat.), 2872 (w, C-H, NCH₃), 1618 (m, C \equiv N), 1557 (vs, C=C, aromat./C \equiv C, methin.), 1462, 1443, 1417 (s, C-H, aliphat.), 1377 (vs), 1335 (w), 1269 (m), 1246 (s), 1196 (m), 1130 (s), 1092 (vs, C-Cl), 1083 (s, C-Br), 1053 (vs, BF₄⁻), 1037 (s, BF₄⁻), 937 (w), 881 (m, isol. aromat. C-H), 815 (m, zwei benachb. aromat. C-H), 771 (m), 663 (s), 638 (m).

C₂₃H₂₅BBBrClF₄N₂ (531.6): ber. C 51.96 H 4.74 N 5.27

gef. C 52.00 H 4.79 N 5.10

6.4.5.3. Bis(5-iod-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-tetrafluoroborat (45a) und -perchlorat (45b)



45a:

Methode a):

Aus 0.836 g **24a**, 0.761 g Iod in 10 ml Chloroform und 1.55 g Bis(trifluoracetoxylphenyliodid erhält man durch AAV 8 Methode a) nach der Umkristallisation und Trocknung i. Vak. 0.55 g (41 %) **45a** als gelbe Kristalle vom Schmp. 279–281 °C.

Methode b):

Aus 2.09 g **24a**, 3.81 g Iod und 4.68 g Silbersulfat in 125 ml Ethanol erhält man nach der AAV 8 Methode b) 2.85 g (85 %) **45a** als blaß-gelbe Kristalle vom Schmp. 280–283 °C (Ethanol/Aceton).

¹H-NMR:

δ = 1.57 (s, 12 H, 12-, 12'-, 13-, 13'-H), 3.24 (s, 6 H, 11-, 11'-H), 5.73 (s, 1 H, 10-H), 7.33 (d, $^3J_{7,6}$ = 8.4 Hz, 2 H, 7-, 7'-H), 7.84 (dd, $^3J_{6,7}$ = 8.4, $^4J_{6,4}$ = 1.7 Hz, 2 H, 6-, 6'-H), 8.05 (d, $^4J_{4,6}$ = 1.7 Hz, 2 H, 4-, 4'-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.1 (q, C-12, -12', -13, -13'), 35.7 (q, C-11, -11'), 50.8 (s, C-3, -3'), 78.8 (d, C-10), 90.6 (s, C-5, -5'), 114.7 (d, C-7, -7'), 131.5 (d, C-4, -4'), 137.0 (d, C-6, -6'), 142.2 (s, C-9, -9'), 143.6 (s, C-8, -8'), 181.7 (s, C-2, -2').

MS (FAB): $[\text{Kat}^+ (\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{I}_2\text{N}_2^+)] = 583.2 \text{ u.}$

m/z (%): pos.: 583 (100) $[\text{Kat}^+]$, 568 (10) $[\text{Kat}^+ - \text{CH}_3]$, 553 (22) $[\text{Kat}^+ - 2 \text{CH}_3]$, 457 (9) $[\text{Kat}^+ - \text{I} + \text{H}]$.

UV/Vis (CH_2Cl_2):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{max}}) = 244 \text{ nm (16 000)}, 258 \text{ (11 400)}, 300 \text{ (2 600)}, 310 \text{ (2 600)}, 448 \text{ (46 000)}.$

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3032 \text{ cm}^{-1}$ (m, C-H, arom.), 2966, 2929 (m, C-H, aliph.), 1564, 1559 (vs, C=C, arom./C \equiv C, methin.), 1466, 1443, 1412 (s, C-H, aliph.), 1391 (s), 1377 (s), 1333 (m), 1244 (s), 1127 (s), 1094 (s), 1078 (s, C-I), 1055 (vs, BF_4^-), 813 (s, zwei benachb. arom. C-H), 674 (s), 619 (m).

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{BF}_4\text{I}_2\text{N}_2$ (670.1):

ber. C 41.23 H 3.76 N 4.18

Methode a): gef. C 41.23 H 3.58 N 3.96

Methode b): gef. C 41.17 H 3.79 N 4.15

45b:

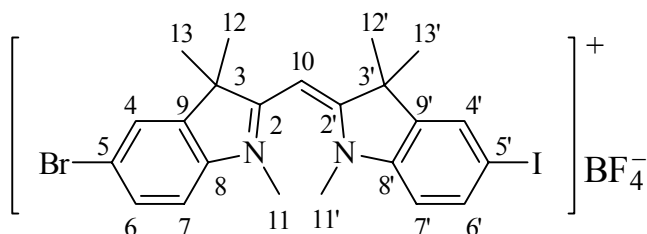
Aus 2.09 g **24a**, 3.81 g Iod und 4.68 g Silbersulfat in 125 ml Ethanol erhält man nach der **AAV 8** Methode b) (Abweichung: Die Dichlormethanolösung wird zweimal mit 150 ml 15proz. wässriger Natriumperchlorat- statt mit Natriumtetrafluoroboratlösung geschüttelt) 2.74 g (80 %) **45b** als feine gelbe Kristalle vom Schmp. 283–285 °C durch Heißextraktion mit 50 ml Methanol.

$^1\text{H-NMR}$:

$\delta = 1.57$ (s, 12 H, 12-, 12'-, 13-, 13'-H), 3.24 (s, 6 H, 11-, 11'-H), 5.73 (s, 1 H, 10-H), 7.33 (d, $^3J_{7,6} = 8.4 \text{ Hz}$, 2 H, 7-, 7'-H), 7.84 (dd, $^3J_{6,7} = 8.4$, $^4J_{6,4} = 1.4 \text{ Hz}$, 2 H, 6-, 6'-H), 8.05 (d, $^4J_{4,6} = 1.4 \text{ Hz}$, 2 H, 4-, 4'-H).

C₂₃H₂₅ClI₂N₂O₄ (682.7): ber. C 40.46 H 3.69 N 4.10
gef. C 40.48 H 3.67 N 3.90

6.4.5.4. (5-Brom-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-(5'-iod-1',3',3'-trimethylindolin-2'-yl)-monomethinium-tetrafluoroborat (46)



Methode a):

Aus 0.994 g **24c**, 0.508 g Iod in 10 ml Chloroform und 2 ml Dichlormethan sowie 1.03 g Bis(trifluoracetoxy)phenyliodid erhält man durch **AAV 8** Methode a) nach der Umkristallisation und Trocknung i. Vak. 0.475 g (38 %) **46** als gelbe Kristalle vom Schmp. 264 °C.

Methode b):

Aus 2.485 g **24c**, 2.54 g Iod und 3.12 g Silbersulfat in 125 ml Ethanol erhält man nach der **AAV 8** Methode b) 2.77 g (89 %) **46** als gelbe Kristalle vom Schmp. 264–265 °C (Ethanol/Aceton).

¹H-NMR:

δ = 1.57 (s, 6 H, 12',13'-H), 1.58 (s, 6 H, 12-,13-H), 3.25 (s, 6 H, 11-, 11'-H), 5.73 (s, 1 H, 10-H), 7.33 (d, $^3J_{7',6'} = 8.4$ Hz, 1 H, 7'-H), 7.46 (d, $^3J_{7,6} = 8.5$ Hz, 1 H, 7-H), 7.68 (dd, $^3J_{6,7} = 8.5$, $^4J_{6,4} = 1.9$ Hz, 1 H, 6-H), 7.84 (dd, $^3J_{6',7'} = 8.4$, $^4J_{6',4'} = 1.6$ Hz, 1 H, 6'-H), 7.94 (d, $^4J_{4,6} = 1.9$ Hz, 1 H, 4-H), 8.06 (d, $^4J_{4',6'} = 1.6$ Hz, 1 H, 4'-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.1 (q, C-12, -12', -13, -13'), 35.7 (q, C-11'), 35.8 (q, C-11), 50.8 (s, C-3'), 50.9 (s, C-3), 78.9 (d, C-10), 90.7 (s, C-5', 7.33^{COL}), 114.4 (d, C-7, 7.46^{CHC}), 114.8 (d, C-7', 7.33^{CHC}), 118.4 (s, C-5, 7.46^{COL}), 126.0 (d, C-4, 7.94^{CHC}), 131.2 (d, C-6, 7.68^{CHC}), 131.5 (d, C-4', 8.06^{CHC}, 7.84^{COL}), 137.0 (d, C-6', 7.84^{CHC}, 8.06^{COL}), 142.1 (s, C-9, 7.46^{COL}), 142.2 (s, C-9', 7.33^{COL}), 143.1 (s, C-8, [3.25, 7.68, 7.94]^{COL}), 143.6 (s, C-8', [3.25, 7.84, 8.06]^{COL}), 181.8 (s, C-2', [1.57, 3.25]^{COL}) 182.0 (s, C-2, [1.58, 3.25]^{COL}).

MS (FAB): $[\text{Kat}^+ (\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{BrIN}_2^+)] = 535.2 \text{ u.}$

m/z (%): pos.: 537 (98) $[\text{Kat}^+, {}^{81}\text{Br}]$, 535 (100) $[\text{Kat}^+, {}^{79}\text{Br}]$, 522 (5) $[\text{Kat}^+ - \text{CH}_3, {}^{81}\text{Br}]$, 520 (6) $[\text{Kat}^+ - \text{CH}_3, {}^{79}\text{Br}]$, 507 (9) $[\text{Kat}^+ - 2 \text{ CH}_3, {}^{81}\text{Br}]$, 505 (11) $[\text{Kat}^+ - 2 \text{ CH}_3, {}^{79}\text{Br}]$.

UV/Vis (CH_2Cl_2):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{max}}) = 242 \text{ nm (13 800)}, 254 \text{ (10 900)}, 300 \text{ (2 700)}, 308 \text{ (2 700)}, 446 \text{ (44 000)}.$

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3032 \text{ cm}^{-1}$, 3029 (m, C-H, arom.), 2967, 2930 (m, C-H, aliph.), 1561 (vs, C=C, arom./C \equiv C, methin.), 1466, 1443 (s, C-H, aliph.), 1415 (vs, C-H, aliph.), 1378 (vs), 1245 (s), 1127 (vs), 1081 (vs, C-I oder C-Br), 1054 (vs, BF_4^-), 815 (s, zwei benachb. arom. C-H), 673 (s), 623 (s).

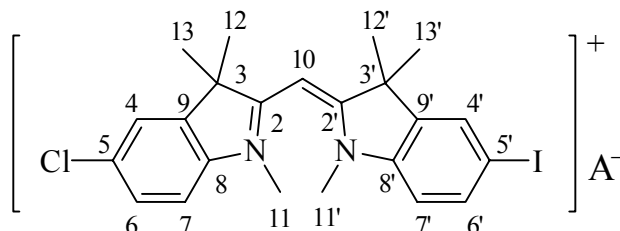
$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{BBBrF}_4\text{IN}_2$ (623.1):

ber. C 44.34 H 4.04 N 4.50

Methode a): gef. C 44.06 H 4.06 N 4.41

Methode b): gef. C 44.25 H 3.79 N 4.25

6.4.5.5. (5-Chlor-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-(5'-iod-1',3',3'-trimethylindolin-2'-yl)-monomethinium-tetrafluoroborat (47a) und -perchlorat (47b)



47a:

Aus 2.265 g **24b**, 2.54 g Iod und 3.12 g Silbersulfat in 125 ml Ethanol erhält man nach der **AAV 8** Methode b) 2.40 g (83 %) **47a** als gelbe Kristalle vom Schmp. 265–268 °C (Ethanol/Aceton).

¹H-NMR:

δ = 1.57 (s, 6 H, 12',13'-H), 1.59 (s, 6 H, 12-,13-H), 3.25 (s, 3 H, 11'-H), 3.26 (s, 3 H, 11-H), 5.74 (s, 1 H, 10-H), 7.33 (d, $^3J_{7',6'} = 8.4$ Hz, 1 H, 7'-H), 7.52 (d, $^3J_{7,6} = 8.5$ Hz, 1 H, 7-H), 7.55 (dd, $^3J_{6,7} = 8.5$ Hz, $^4J_{6,4} = 2.0$ Hz, 1 H, 6-H), 7.81 (d, $^4J_{4,6} = 2.0$ Hz, 1 H, 4-H), 7.84 (dd, $^3J_{6',7'} = 8.4$ Hz, $^4J_{6',4'} = 1.7$ Hz, 1 H, 6'-H), 8.06 (d, $^4J_{4',6'} = 1.7$ Hz, 1 H, 4'-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.0 (q, C-12, -12', -13, -13', [1.57, 1.59]^{CHC}), 35.7 (q, C-11', 3.25^{CHC}), 35.8 (q, C-11, 3.26^{CHC}), 50.8 (s, C-3', 1.57^{COL}), 50.9 (s, C-3, 1.59^{COL}), 78.9 (d, C-10), 90.6 (s, C-5', 7.33^{COL}), 114.0 (d, C-7, 7.52^{CHC}), 114.7 (d, C-7', 7.33^{CHC}), 123.2 (d, C-4, 7.81^{CHC}, 7.55^{COL}), 128.3 (d, C-6, 7.55^{CHC}, 7.81^{COL}), 130.3 (s, C-5, [7.81, 7.52]^{COL}), 131.4 (d, C-4', 8.06^{CHC}, 7.84^{COL}), 137.0 (d, C-6', 7.84^{CHC}, 8.06^{COL}), 141.8 (s, C-9, [1.59, 7.52]^{COL}), 142.1 (s, C-9', [1.57, 7.33]^{COL}), 142.6 (s, C-8, [3.26, 7.55, 7.81]^{COL}), 143.6 (s, C-8', [3.25, 7.84, 8.06]^{COL}), 181.7 (s, C-2', [1.57, 3.25]^{COL}) 182.1 (s, C-2, [1.59, 3.26]^{COL}).

MS (FAB): $[\text{Kat}^+ (\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{ClIN}_2^+)] = 491.2 \text{ u}$; $^{11}\text{BF}_4^- = 87 \text{ u}$.

m/z (%): pos.: 493 (35) $[\text{Kat}^+, ^{37}\text{Cl}]$, 491 (100) $[\text{Kat}^+, ^{35}\text{Cl}]$, 461 (8) $[\text{Kat}^+ - 2 \text{CH}_3, ^{35}\text{Cl}]$.

neg.: 665 (58) $[\text{Kat}^+ + 2 \text{BF}_4^-, ^{35}\text{Cl}, 2 \text{ }^{11}\text{B}]$, 664 (26) $[\text{Kat}^+ + 2 \text{BF}_4^-, ^{35}\text{Cl}, ^{10}\text{B}, ^{11}\text{B}]$, 87 (100) $[\text{BF}_4^-, ^{11}\text{B}]$, 86 (25) $[\text{BF}_4^-, ^{10}\text{B}]$.

UV/Vis (CH_2Cl_2):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{max}}) = 242 \text{ nm} (13\,300)$, $254 (10\,400)$, $300 (2\,500)$, $308 (2\,600)$, $446 (42\,600)$.

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3030 \text{ cm}^{-1}$ (m, C-H, arom.), 2968, 2930 (m, C-H, aliph.), 2871 (m, C-H, NCH_3), 1616 (m, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1558 (vs, $\text{C}=\text{C}$, arom./ $\text{C}\equiv\text{C}$, methin.), 1465, 1444, 1411 (s, C-H, aliph.), 1378 (vs), 1268 (m), 1245 (s), 1195 (m), 1128 (s), 1091 (vs, C-Cl), 1076 (vs, C-I), 1054 (vs, BF_4^-), 1038 (vs), 828 (m), 816 (s, zwei benachb. arom. C-H), 769 (m), 661 (s), 636 (s), 633 (s).

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{BClF}_4\text{IN}_2$ (578.6): ber. C 47.74 H 4.36 N 4.84
gef. C 47.62 H 4.47 N 4.76

47b:

Aus 2.265 g **24b**, 2.54 g Iod und 3.12 g Silbersulfat in 125 ml Ethanol erhält man nach der **AAV 8** Methode b) (Abweichung: Die Dichlormethanolösung wird zweimal mit 150 ml 15proz. wässriger Natriumperchlorat- statt mit Natriumtetrafluoroboratlösung geschüttelt) durch Heißextraktion mit 40 ml Ethanol 2.32 g (78 %) **47b** als feine gelbe Kristalle vom Schmp. 278–279 °C (Zers.).

^1H -NMR: s. unter **47a**.

^{13}C -NMR: s. unter **47a**.

MS (FAB): $[\text{Kat}^+ (\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{ClIN}_2^+)] = 491.2 \text{ u}$; $\text{ClO}_4^- = 99 \text{ u}$.

m/z (%): pos.: 493 (33) $[\text{Kat}^+, ^{37}\text{Cl}]$, 491 (100) $[\text{Kat}^+, ^{35}\text{Cl}]$, 463 (5) $[\text{Kat}^+ - 2 \text{ CH}_3, ^{37}\text{Cl}]$,
461 (11) $[\text{Kat}^+ - 2 \text{ CH}_3, ^{35}\text{Cl}]$.

neg.: 101 (32) $[\text{ClO}_4^-, ^{37}\text{Cl}]$, 99 (100) $[\text{ClO}_4^-, ^{35}\text{Cl}]$.

UV/Vis (CH_2Cl_2):

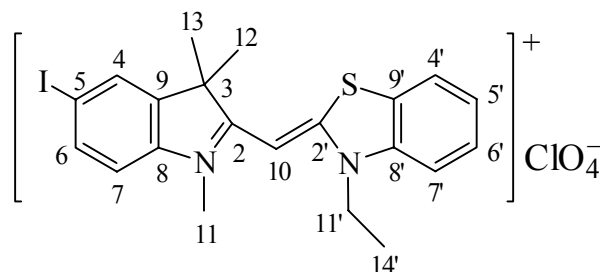
λ_{max} (ϵ_{max}) = 242 nm (10 900), 252 (sh, 8 800), 268 (sh, 6 400), 300 (2 100), 308 (2 200),
446 (35 400).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 2969 \text{ cm}^{-1}$, 2929 (vw, C-H, aliphatic.), 1636, 1617 (w, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1557 (s, $\text{C}=\text{C}$,
aromat./ $\text{C}\equiv\text{C}$, methin.), 1509 (w, $\text{C}=\text{C}$, aromat.), 1489, 1460, 1443, 1411 (m, C-H,
aliphatic.), 1377 (m), 1269 (w), 1245 (m), 1195 (w), 1122 (m), 1090 (s, C-Cl), 881 (vw,
isol. aromat. C-H), 827 (m), 815 (w, zwei benachb. aromat. C-H), 807 (w), 769 (w),
662 (m), 635 (m), 624 (m), 601 (w).

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{IN}_2\text{O}_4$ (591.3): ber. C 46.72 H 4.26 N 4.74
gef. C 46.79 H 4.32 N 4.67

6.4.5.6. (3'-Ethyl-benzothiazol-2'-yl)-(5-iod-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-perchlorat (**53**)



Aus 2.11 g **25**, 2.54 g Iod und 3.12 g Silbersulfat in 125 ml Ethanol erhält man nach der **AAV 8** Methode b) (Abweichung: Die Dichlormethanolösung wird zweimal mit 150 ml 15proz. wässriger Natriumperchlorat- statt mit Natriumtetrafluoroboratlösung geschüttelt) durch Heißeextraktion mit 40 ml Methanol 1.97 g (70 %) **53** als gelbe Kristalle vom Schmp. 270 °C.

Durch Lösen von ca. 30 mg **53** in Ethanol und anschließendes vollständiges langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur aus einem Erlenmeyer-Kolben konnten Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden.

¹H-NMR:

δ = 1.43 (t, $^3J_{14',11'} = 7.1$ Hz, 3 H, 14'-H), 1.70 (s, 6 H, 12-,13-H), 3.56 (s, 3 H, 11-H), 4.67 (q, $^3J_{11',14'} = 7.1$ Hz, 2 H, 11'-H), 6.02 (s, 1 H, 10-H), 7.20 (d, $^3J_{7,6} = 8.3$ Hz, 1 H, 7-H), 7.55–7.59 (m, 1 H, 5'-H), 7.69–7.74 (m, 2 H, 6-, 6'-H), 7.94 (d, $^4J_{4,6} = 1.6$ Hz, 1 H, 4-H), 7.98 ("d", 1 H, 7'-H), 8.16 ("d", 1 H, 4'-H).

¹³C-NMR:

δ = 12.2 (q, C-14', 1.43^{CHC}), 24.4 (q, C-12, -13), 34.6 (q, C-11), 42.6 (t, C-11', 4.67^{CHC}), 49.1 (s, C-3), 81.9 (s, C-10), 88.5 (s, C-5, 7.20^{COL}), 113.1 (d, C-7, 7.20^{CHC}), 114.6 (d, C-7', 7.98^{CHC}, 7.57^{COL}), 123.3 (d, C-4', 8.16^{CHC}, 7.71^{COL}), 126.1 (d, C-5', 7.57^{CHC}, 7.98^{COL}), 126.4 (s, C-9', [7.57, 7.98]^{COL}), 128.6 (d, C-6', 7.71^{CHC}, 8.16^{COL}), 130.9 (d, C-4, 7.94^{CHC}, 7.73^{COL}), 136.8 (d, C-6, 7.73^{CHC}, 7.94^{COL}), 139.6 (s, C-8', [4.67, 7.71, 8.16]^{COL}), 141.9 (s, C-9, [1.70, 7.20]^{COL}), 143.3 (s, C-8), 163.9 (s, C-2', 4.67^{COL}), 173.5 (s, C-2).

Die Signale für C-2, C-3, C-8 und C-12, -13 sind breit und schwach. Die Signale für C-10 und C-11 sind sehr breit und sehr schwach.

MS (FAB): $[\text{Kat}^+ (\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{IN}_2\text{S}^+)] = 461.2 \text{ u.}$

m/z (%): pos.: 463 (7) $[\text{Kat}^+, {}^{34}\text{S}]$, 461 (100) $[\text{Kat}^+, {}^{32}\text{S}]$, 446 (6) $[\text{Kat}^+ - \text{CH}_3, {}^{32}\text{S}]$, 417 (6) $[\text{Kat}^+ - \text{CH}_3, - \text{C}_2\text{H}_5, {}^{32}\text{S}]$, 334 (4) $[\text{Kat}^+ - \text{I}, {}^{32}\text{S}]$.

UV/Vis (CH_2Cl_2):

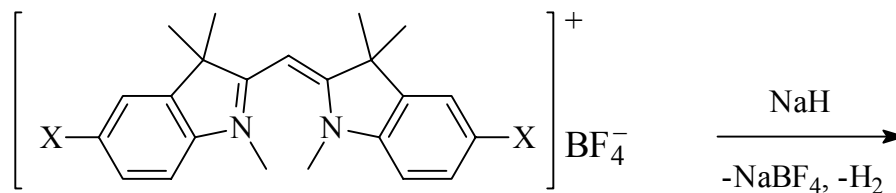
$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{max}}) = 258 \text{ nm} (14\ 800)$, $274 \text{ (sh, } 9\ 100)$, $278 \text{ (sh, } 7\ 900)$, $282 \text{ (sh, } 7\ 200)$, 304 (4\ 900) , 444 (54\ 900) .

IR (KBr):

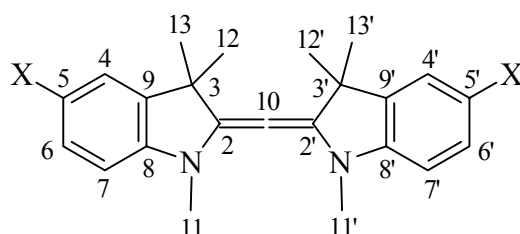
$\tilde{\nu} = 2987 \text{ cm}^{-1}$, 2970, 2936, 2931 (w, C-H, aliphat.), 1613 (m, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1592 (m), 1583 (m), 1531 (vs, $\text{C}=\text{C}$, aromat./ $\text{C}\equiv\text{C}$, methin.), 1477, 1463 (s, C-H, aliphat.), 1425 (m, C-H, aliphat.), 1403 (m), 1385 (m), 1377 (m), 1360 (s), 1344 (s), 1324 (s), 1313 (m), 1288 (s), 1274 (s), 1267 (s), 1237 (s), 1178 (m), 1168 (m), 1129 (s), 1083 (vs), 1021 (m), 942 (m), 929 (m), 869 (m), 828 (w), 809 (m), 780 (m), 763 (s), 746 (m), 686 (m), 671 (w), 622 (s).

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{ClIN}_2\text{SO}_4$ (560.8): ber. C 44.97 H 3.95 N 5.00
gef. C 44.77 H 3.91 N 4.96

6.4.6. Allene aus Indocyaninen



X	Br	H
	43	24a



X	Br	H
	42b	42a

6.4.6.1. Bis(5-brom-1,3,3-trimethylindolin-2-yliden)methan (**42b**)

Die Synthese erfolgt in Anlehnung an GRAHN^[88].

Eine Suspension von 1.152 g (2.00 mmol) **43** und 0.48 g (20.00 mmol) Natriumhydrid in 20 ml absol. THF wird unter N₂-Atmosphäre bis zum Verschwinden der gelben Monomethinfarbe (ca. 5 h) unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert die auf Raumtemp. abgekühlte Reaktionsmischung unter N₂-Atmosphäre durch eine Umkehrfritte von unlöslichem Feststoff ab, entfernt vorsichtig das THF am Rotationsverdampfer, trocknet den hellgelben Rückstand kurz i. Vak. und reinigt durch Heißextraktion mit ca. 15 ml wasserfreiem *n*-Hexan. Nach dem Trocknen des unter N₂-Atmosphäre abfiltrierten hellen Produkts aus der eiskalten Extraktionslösung i. Vak. erhält man 0.592 g (61 %) **42b** als kleine, fast farblose, Kristalle vom Schmp. 197–200 °C.

¹H-NMR (CDCl₃/TMS):

δ = 1.33 (s, 6 H, 13-, 13'-H), 1.34 (s, 6 H 12-, 12'-H), 2.89 (s, 6 H, 11-, 11'-H), 6.40 (d, $^3J_{7,6}$ = 8.3 Hz, 2 H, 7-, 7'-H), 7.17 (d, $^4J_{4,6}$ = 2.0 Hz, 2 H, 4-, 4'-H), 7.22 (dd, $^3J_{6,7}$ = 8.3, $^4J_{6,4}$ = 2.0 Hz, 2 H, 6-, 6'-H).

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 29.62 (q, C-13, -13'), 29.64 (q, C-12, -12'), 29.9 (q, C-11, -11'), 43.9 (s, C-3, -3'), 106.5 (d, C-7, -7'), 109.7 (s, C-5, -5'), 125.3 (d, C-4, -4'), 130.2 (d, C-6, -6'), 139.8 (s, C-9, -9'), 141.5 (s, C-2, -2'), 145.6 (s, C-8, -8'), 158.9 (s, C-10).

MS (EI):

m/z (%): 490 (52) [M^+ , 2 ^{81}Br], 488 (100) [M^+ , ^{81}Br , ^{79}Br], 486 (50) [M^+ , 2 ^{79}Br], 475 (12) [M^+ -CH₃, 2 ^{81}Br], 488 (26) [M^+ -CH₃, ^{81}Br , ^{79}Br], 486 (14) [M^+ -CH₃, 2 ^{79}Br].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ_{max} (ϵ_{max}) = 304 nm (55 600).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2958 cm⁻¹, 2919 (m, C-H, aliphat.), 2896, 2881, 2861 (m, C-H, NCH₃), 2818 (m), 2047 (m), 1942 (vs), 1904 (m), 1851 (m), 1835 (m), 1787 (m), 1752 (m), 1720(m), 1597 (vs, C=C, aromat./C \equiv C, methin.), 1573 (m), 1567 (m), 1561 (m), 1555 (m, C=C, aromat.), 1485 (vs, C-H, aliphat.), 1450, 1414 (s, C-H, aliphat.), 1378 (s), 1367 (s), 1307 (s), 1273 (vs), 1234 (s), 1182 (m), 1124 (s), 1074 (s), 1056 (m), 1026 (s), 937 (s), 879 (s), 813 (m), 798 (s), 647 (m).

C ₂₃ H ₂₄ Br ₂ N ₂ (488.3):	ber.	C 56.58 H 4.95 N 5.74
	gef.	C 55.96 H 5.05 N 5.42

6.4.6.2. Bis(1,3,3-trimethylindolin-2-yliden)methan (**42a**)^[88, 98]

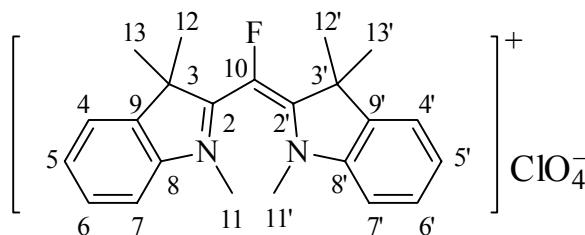
Die Synthese dieser literaturbekannten Verbindung erfolgt in Anlehnung an GRAHN^[88] analog zu **42b**. Aus 2.091 g (5.00 mmol) **24a**, 1.20 g (5.0 mmol) Natriumhydrid in 30 ml wasserfreiem THF erhält man nach dem Trocknen des unter N₂-Atmosphäre abfiltrierten hellen Produkts aus der eiskalten *n*-Hexan Extraktionslösung i. Vak. 1.289 g (78 %) **42a** als fast farblose Kristalle vom Schmp. 164–168 °C (Lit.^[88]: 93 %, 161–162 °C).

¹H-NMR (200.13 Mhz, CDCl₃/TMS):

δ = 1.35 (s, 6 H, 13-, 13'-H), 1.36 (s, 6 H 12-, 12'-H), 2.92 (s, 6 H, 11-, 11'-H), 6.51–6.82 (m, 4 H, 5-, 5'-, 7-, 7'-H), 7.06–7.21 (m, 4 H, 4-, 4'-, 6-, 6'-H).

6.4.7. Meso-halogenierte Monomethin-Cyanine mit Indolinendgruppen, Benzothiazol- und Indolinendgruppen sowie Benzothiazolendgruppen

6.4.7.1. α-Fluor-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-perchlorat (**48**)^[56]



Die Darstellung erfolgt auf einem anderen als in der Literatur^[56] angegebenen Weg.

Eine Lösung von 105 mg (0.250 mmol) **24a** und 100 mg (0.317 mmol) *N*-Fluordibenzolsulfonamid in 4 ml wasserfreiem Dichlormethan wird 3 d unter schwachem Rückfluß gehalten. Das erhaltene Produktgemisch, das nach Ausweis des ¹H-NMR-Spektrums aus **48** (ca. 80 %) und **24a** (ca. 20 %) besteht, wird mittels präparativer Schichtchromatographie aufgetrennt (Kieselgel, Toluol/Ethanol [3/2]). Das mit Dichlormethan/Ethanol (10/1) eluierte sowie dann von den Lösungsmitteln befreite rote

Produkt **48** wird in 20 ml Dichlormethan aufgenommen und die Lösung mit je 20 ml 15proz. wässriger Natriumperchloratlösung und dest. Wasser geschüttelt. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und auf ein Volumen von ca. 5 ml eingengt. Mit Hilfe der Gasdiffusionsmethode^[113] (Pentan) gewinnt man 46 mg (41 %) **48** als hellrote Kristalle vom Schmp. 262–263 °C.

¹H-NMR:

δ = 1.72 (s, 12 H, 12-, 12'-, 13-, 13'-H), 3.15 (s, 6 H, 11-, 11'-H), 7.39–7.43 (m 2, H, 5-, 5'-H), 7.50–7.54 (m, 2 H, 6-, 6'-H), 7.57 ("d", 2 H, 7-, 7'-H), 7.70 ("d", 2 H, 4-, 4'-H).

¹³C-NMR:

δ = 24.5 (q, C-13, -13'), 24.8 (dq, $^4J_{C,F}$ = 6.1 Hz, C-12, -12'), 37.5 (q, C-11, -11'), 51.6 (d, $^3J_{C,F}$ = 2.5 Hz, C-3, -3'), 113.2 (d, C-7, -7'), 122.5 (d, C-4, -4'), 126.5 (d, C-5, -5'), 128.8 (d, C-6, -6'), 130.4 (d, $^1J_{C,F}$ = 199.6 Hz, C-10), 140.3 (s, C-9, -9'), 143.2 (s, C-8, -8'), 171.2 (d, $^2J_{C,F}$ = 32.7 Hz, C-2, -2').

MS (FAB): $[\text{Kat}^+ (\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{FN}_2^+)] = 349.2 \text{ u}$; $\text{ClO}_4^- = 99 \text{ u}$.

m/z (%): pos.: 797 (0.4) $[2 \text{ Kat}^+ + \text{ClO}_4^-, ^{35}\text{Cl}]$, 349 (100) $[\text{Kat}^+]$, 334 (14) $[\text{Kat}^+ - \text{CH}_3]$, 319 (38) $[\text{Kat}^+ - 2 \text{ CH}_3]$.

UV/Vis (CH_2Cl_2):

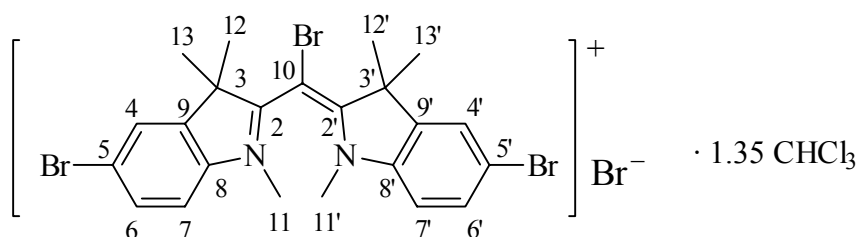
λ_{max} (ϵ_{max}) = 240 nm (6 500), 260 (6 300), 320 (2 500), 502 (32 500).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3059 cm^{-1} , 3002 (w, C-H, aromat.), 2982, 2969, 2932 (w, C-H, aliphat.), 2867 (w, C-H, NCH_3), 1621 (w, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1602 (w), 1558 (m, $\text{C}=\text{C}$, aromat./ $\text{C}\equiv\text{C}$, methin.), 1527 (vs, $\text{C}=\text{C}$, aromat.), 1492 (m, C-H, aliphat.), 1463 (s, C-H, aliphat.), 1433 (m, C-H, aliphat.), 1386 (s), 1370 (s), 1339 (m), 1292 (m), 1249 (m), 1193 (m), 1157 (m), 1121 (s), 1093 (m), 1043 (m), 1020 (m), 935 (m), 797 (m), 761 (m), 749 (m), 736 (m), 694 (w), 623 (w).

$C_{23}H_{26}ClFN_2O_4$ (448.9): ber. C 61.53 H 5.84 N 6.24
 gef. C 61.55 H 5.93 N 6.06

6.4.7.2. α -Brom-bis(5-brom-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-bromid · 1.35 Chloroform (51)



Die Synthese erfolgt in Anlehnung an GRAHN^[98] zur Bromierung von 1,3-Diaminoallen. Zu einer Lösung von 486 mg (1.00 mmol) **42b** in 8 ml trockenem Dichlormethan wird bei 0 °C unter Rühren eine Lösung von 160 mg (1.00 mmol) Brom in 6 ml trockenem Dichlormethan getropft. Die Reaktionsmischung wird zunächst 1 h bei 0 °C und dann noch 5 h bei Raumtemp. gerührt. Nach der Zugabe von 30 ml *n*-Pentan fällt ein roter Niederschlag aus, den man abfiltriert und mit 2 ml wasserfreiem Dichlormethan wäscht. Der rote Feststoff wird in 15 ml trockenem Chloroform gelöst. Mit Hilfe der Gasdiffusionsmethode^[113] (Diethylether) gewinnt man 330 mg (41 %) **51** als rote Kristalle vom Schmp. 163–167 °C.

¹H-NMR:

δ = 1.79 (s, 6 H, 13-, 13'-H), 1.88 (s, 6 H, 12-, 12'-H), 2.94 (s, 6 H, 11-, 11'-H), 7.46 (d, $^3J_{7,6}$ = 8.5 Hz, 2 H, 7-, 7'-H), 7.70 (dd, $^3J_{6,7}$ = 8.5, $^4J_{6,4}$ = 1.9 Hz, 2 H, 6-, 6'-H), 7.99 (d, $^4J_{4,6}$ = 1.9 Hz, 2 H, 4-, 4'-H), 8.32 (s, 1.35 H, CHCl₃).

¹³C-NMR:

δ = 21.7 (q, C-13, -13'), 27.8 (q, C-12, -12'), 37.7 (q, C-11, -11'), 53.4 (s, C-3, -3'), 72.7 (s, C-10), 79.2 (s, CHCl₃, 8.32^{COL}), 115.2 (d, C-7, -7', 7.46^{CHC}), 119.7 (s, C-5, -5', 7.46^{COL}), 125.9 (d, C-4, -4', 7.99^{CHC}), 131.4 (d, C-6, -6', 7.70^{CHC}), 141.1 (s, C-8, -8',

[7.70, 7.99]^{COL}), 143.0 (s, C-9, -9', [1.79, 1.88, 7.46]^{COL}), 177.9 (s, C-2, -2', [1.79, 1.88, 2.94]^{COL}).

MS (FAB): [Kat⁺ (C₂₃H₂₄Br₃N₂⁺)] = 565.2 u; Br⁻ = 79 u.

m/z (%): pos.: 571 (34) [Kat⁺, 3 ⁸¹Br], 569 (94) [Kat⁺, 2 ⁸¹Br, ⁷⁹Br], 567 (100) [Kat⁺, ⁸¹Br, 2 ⁷⁹Br], 565 (35) [Kat⁺, 3 ⁷⁹Br], 489 (25) [Kat⁺ - Br + H, ⁸¹Br, ⁷⁹Br].

neg.: 729 (3.7) [Kat⁺ + (2 Br⁻, ⁸¹Br⁻, ⁷⁹Br⁻), 2 ⁸¹Br, ⁷⁹Br], 727 (3.8) [Kat⁺ + (2 Br⁻, ⁸¹Br⁻, ⁷⁹Br⁻), ⁸¹Br, 2 ⁷⁹Br], 234 (98) [NBA + ⁸¹Br⁻], 232 (100) [NBA + ⁷⁹Br⁻], 81 (46) [⁸¹Br⁻], 79 (46) [⁷⁹Br⁻].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 252 nm (14 500), 268 (14 000), 342 (3 600), 522 (30 000).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3010 cm⁻¹, 2999 (w, C-H, aromat.), 2968, 2928, 2909 (w, C-H, aliphat.), 2875, 2873 (w, C-H, NCH₃), 1653 (w), 1646, 1636 (w, C \equiv N), 1626 (w), 1619 (w), 1559 (w, C=C, aromat.), 1550 (vs, C=C, aromat./C \equiv C, methin.), 1542 (w, C=C, aromat.), 1533 (w), 1491, 1475 (s, C-H, aliphat.), 1438, 1432, (m, C-H, aliphat.), 1410 (s), 1381 (s), 1351 (m), 1274 (w), 1272 (w), 1265 (w) 1237 (m), 1184 (m), 1124 (m), 1086 (m, C-Br), 1066 (w), 1062 (w), 1033 (w), 928 (w), 815 (w, zwei benachb. aromat. C-H), 806 (w), 749 (m), 741 (m), 692 (w), 661 (w), 649 (w).

C₂₃H₂₄Br₄N₂ · 1.35 CHCl₃ (809.2): ber. C 36.14 H 3.16 N 3.46

gef. C 36.33 H 3.30 N 3.32

6.4.7.3. α -Brom-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-bromid^[98] (**52**)

Die Synthese erfolgt in Anlehnung an GRAHN^[98] analog zu **51**.

Zu einer Lösung von 1.156 g (3.50 mmol) **42b** in 28 ml trockenem Dichlormethan wird bei 0 °C unter Rühren eine Lösung von 560 mg (3.50 mmol) Brom in 21 ml trockenem Dichlormethan getropft. Die Reaktionsmischung wird zunächst 1 h bei 0 °C und dann noch 5 h bei Raumtemp. gerührt. Nach der Zugabe von 100 ml *n*-Hexan fällt ein roter Niederschlag aus, den man abfiltriert und mit 5 ml wasserfreiem Dichlormethan wäscht. Der rote Feststoff wird einmal aus Chloroform umkristallisiert (die Kristalle enthalten das Lösungsmittel). Durch erneute Aufnahme in ca. 40 ml Chloroform und langsamer Ausfällung des Farbstoffs mit ca. 120 ml *n*-Hexan unter kräftigem Rühren gewinnt man nach dem Trocknen i. Vak. (3 d) 1.12 g (65 %) **52** als rotes Pulver vom Schmp. 219–222 °C (Lit.^[98]: 87 % **52** · 1 Chloroform, 173–174 °C). Das ausgefällte Produkt enthält anders als das nach GRAHN^[98] aus Chloroform umkristallisierte **52** nur Spuren von Chloroform.

¹H-NMR:

δ = 1.80 (s, 6 H, 13-, 13'-H), 1.88 (s, 6 H, 12-, 12'-H), 2.98 (s, 6 H, 11-, 11'-H), 7.38–7.42 (m, 2 H, 5-, 5'-H), 7.48–7.54 (m, 4 H, 6-, 6'-, 7-, 7'-H), 7.68 ("d", 2 H, 4-, 4'-H).

¹³C-NMR:

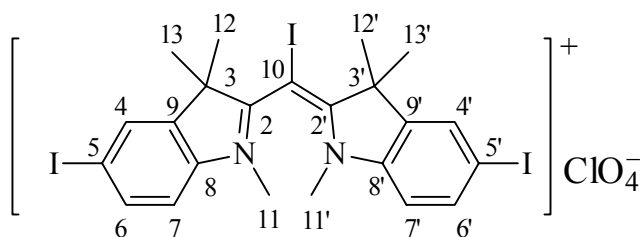
δ = 22.1 (q, C-13, -13'), 28.0 (q, C-12, -12'), 37.4 (q, C-11, -11'), 53.2 (s, C-3, -3'), 72.2 (s, C-10), 113.2 (d, C-7, -7'), 122.6 (d, C-4, -4'), 126.9 (d, C-5, -5'), 128.6 (d, C-6, -6'), 140.6 (s, C-8, -8'), 141.7 (s, C-9, -9'), 178.0 (s, C-2, -2').

MS (FAB): [Kat⁺ (C₂₃H₂₆BrN₂⁺)] = 409.2 u.

m/z (%): pos.: 411 (98) [Kat⁺, ⁸¹Br], 409 (100) [Kat⁺, ⁷⁹Br].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ_{max} (ϵ_{max}) = 248 nm (sh, 8 900), 264 (13 800), 286 (4 800), 300 (sh, 3 700), 308 (sh, 3 300), 512 (24 300).

6.4.7.4. α -Iod-bis(5-iod-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-perchlorat (49)

Die Reaktionsdurchführung erfolgt nach **AAV 8** (Methode b). Das aus 2.09 g (5.0 mmol) **24a**, 3.81 g (15.0 mmol) Iod und 4.68 g (15.0 mmol) Silbersulfat in 125 ml Ethanol erhaltene Reaktionsgemisch wird filtriert. Den dunklen Feststoff wäscht man nacheinander mit 75 ml Ethanol und ca. 75 ml Dichlormethan und trocknet ihn 1 h i. Vak., um noch Spuren von vorhandenem Iod weitestgehend zu entfernen. Den rötlichen Rückstand, der überwiegend aus Silberiodid besteht und neben C-5, -5', -10 triiodiertem Produkt noch Spuren von C-5, -5' diiodiertem **45a** enthält, wäscht man nun auf dem Filter zunächst mit ca. 30–50 ml Dichlormethan, bis das Filtrat rotviolett erscheint und nahezu frei von **45a** ist. Dieses wird mit den ersten Filtraten zur weiteren Aufarbeitung zu **45a** oder **45b** vereinigt. Aus dem noch rot gefärbten Filtrückstand wird nun solange mit Dichlormethan das gewünschte triiodierte Produkt herausgewaschen, bis das Filtrat nur noch schwach rotviolett gefärbt ist (ca. 250–300 ml), dann schüttelt man zweimal mit 100 ml 15proz. wässriger Natriumperchloratlösung, trocknet über Natriumsulfat und destilliert das Dichlormethan bei ca. 35 °C Wasserbadtemperatur im leichten Vak. am Rotationsverdampfer bis auf ein Volumen von ca. 50–60 ml ab. Aus der dunklen rotvioletten Lösung erhält man durch zweimalige Kristallisation nach der Gasdiffusionsmethode^[13] (Diethylether) und anschließendem Trocknen i. Vak.¹ (2 d) 0.250 g (6 %) **49** als schwarzrote Kristalle vom Schmp. 255–257 °C (Zers.).

¹ Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden direkt aus der Kristallisationslösung herausgenommen.

¹H-NMR:

δ = 1.77 (s, 6 H, 13-, 13'-H), 1.92 (s, 6 H, 12-, 12'-H), 2.88 (s, 6 H, 11-, 11'-H), 7.26 (d, $^3J_{7,6}$ = 8.4 Hz, 2 H, 7-, 7'-H), 7.83 (dd, $^3J_{6,7}$ = 8.4, $^4J_{6,4}$ = 1.6 Hz, 2 H, 6-, 6'-H), 8.06 (d, $^4J_{4,6}$ = 1.6 Hz, 2 H, 4-, 4'-H).

¹³C-NMR:

δ = 21.2 (q, C-13, -13'), 30.4 (q, C-12, -12'), 37.1 (q, C-11, -11'), 38.5 (s, C-10), 53.5 (s, C-3, -3'), 91.9 (s, C-5, -5'), 115.0 (d, C-7, -7'), 131.3 (d, C-4, -4'), 137.1 (d, C-6, -6'), 141.3 (s, C-8, -8'), 142.9 (s, C-9, -9'), 179.0 (s, C-2, -2').

MS (FAB): $[\text{Kat}^+ (\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{I}_3\text{N}_2^+)] = 709.2 \text{ u}$; $\text{ClO}_4^- = 99 \text{ u}$.

m/z (%): pos.: 709 (31) $[\text{Kat}^+]$, 583 (78) $[\text{Kat}^+ - \text{I} + \text{H}]$, 553 (5) $[\text{Kat}^+ - \text{I} + \text{H} - 2 \text{CH}_3]$ 154 (100) [NBA].

neg.: 153 (100) [NBA], 101 (5) $[\text{ClO}_4^-, ^{37}\text{Cl}]$, 99 (18) $[\text{ClO}_4^-, ^{35}\text{Cl}]$.

UV/Vis (CH₂Cl₂):

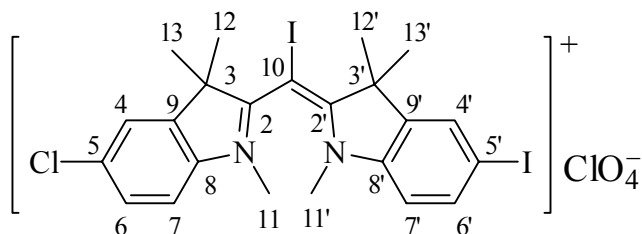
λ_{max} (ϵ_{max}) = 258 nm (19 000), 280 (sh, 11 700), 294 (sh, 7 800), 350 (7 200), 538 (27 800).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2968 cm⁻¹, 2929 (w, C-H, aliph.), 1639 (w, C \equiv N), 1484, 1471 (s, C-H, aliph.), 1446, 1432 (m, C-H, aliph.), 1405 (s), 1392 (m), 1382 (s), 1349 (m), 1318 (w), 1273 (w), 1234 (m), 1180 (w), 1142 (w), 1121 (s), 1090 (s, C-I), 1034 (w), 1018 (w), 929 (w), 905 (w), 812 (w, zwei benachb. aromat. C-H), 804 (m), 686 (w), 640 (w), 622 (m).

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{ClI}_3\text{N}_2\text{O}_4$ (808.6): ber. C 34.16 H 2.99 N 3.46
gef. C 33.97 H 3.06 N 3.32

6.4.7.5. α -Iod(5-chlor-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-(5'-iod-1',3',3'-trimethylindolin-2'-yl)-mono-methinium-perchlorat (50)



Die Reaktionsdurchführung erfolgt nach **AAV 8 (Methode b)**. Das aus 2.265 g (5.00 mmol) **24b**, 2.54 g (10.0 mmol) Iod und 3.12 g (10.0 mmol) Silbersulfat in 125 ml Ethanol erhaltene Reaktionsgemisch wird filtriert. Den dunklen Feststoff wäscht man nacheinander mit 50 ml Ethanol und ca. 50 ml Dichlormethan. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog zu der von **49**. Aus den ersten vier Filtraten lassen sich **47a** oder **47b** gewinnen. Durch zweimalige Kristallisation nach der Gasdiffusionsmethode^[113] (Diethylether) und anschließendem Trocknen i. Vak. (4 d) erhält man 0.261 g (7 %) **50** als schwarzrote Kristalle vom Schmp. 242–245 °C (Zers.).

¹H-NMR:

δ = 1.78 (s, 3 H, 13'-H), 1.79 (s, 3 H, 13-H), 1.92 (s, 3 H, 12'-H), 1.93 (s, 3 H, 12-H), 2.89 (s, 3 H, 11'-H), 2.90 (s, 3 H, 11-H), 7.26 (d, $^3J_{7',6'} = 8.4$ Hz, 1 H, 7'-H), 7.46 (d, $^3J_{7,6} = 8.5$ Hz, 1 H, 7-H), 7.55 (dd, $^3J_{6,7} = 8.5$, $^4J_{6,4} = 2.0$ Hz, 1 H, 6-H), 7.83–7.85 (m, 2 H, 4-, 6'-H), 8.06 (d, $^4J_{4',6'} = 1.6$ Hz, 1 H, 4'-H).

¹³C-NMR:

δ = 21.2 (q, C-13, -13', 1.78^{CHC}), 30.43 (q, C-12, 1.79^{COL}), 30.46 (q, C-12', 1.92^{CHC}, 1.78^{COL}), 37.1 (q, C-11', 2.89^{CHC}), 37.2 (q, C-11, 2.90^{CHC}), 38.7 (s, C-10), 53.5 (s, C-3', [1.78, 1.92]^{COL}), 53.7 (s, C-3, [1.79, 1.93]^{COL}), 92.0 (s, C-5', 7.26^{COL}), 114.5 (d, C-7, 7.46^{CHC}), 115.1 (d, C-7', 7.26^{CHC}), 123.1 (d, C-4, 7.83^{CHC}), 128.5 (d, C-6, 7.55^{CHC}), 131.28 (s, C-5, 7.46^{COL}), 131.35 (d, C-4', 8.06^{CHC}), 137.1 (d, C-6', 7.84^{CHC}, 8.06^{COL}), 140.3 (s, C-8, [7.55, 7.83]^{COL}), 141.3 (s, C-8', [7.84, 8.06]^{COL}), 142.6 (s, C-9, [1.79, 1.93]^{COL}), 142.9 (s, C-9', [1.78, 1.92, 7.26]^{COL}), 179.1 (s, C-2', [1.78, 1.92, 2.89]^{COL}), 179.5 (s, C-2, [1.79, 1.93, 2.90]^{COL}).

MS (FAB): $[\text{Kat}^+ (\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{ClI}_2\text{N}_2^+)] = 617.2 \text{ u}$; $\text{ClO}_4^- = 99 \text{ u}$.

m/z (%): pos.: 619 (24) $[\text{Kat}^+, {}^{37}\text{Cl}]$, 617 (72) $[\text{Kat}^+, {}^{35}\text{Cl}]$, 493 (9) $[\text{Kat}^+ - \text{I} + \text{H}, {}^{37}\text{Cl}]$, 491 (32) $[\text{Kat}^+ - \text{I} + \text{H}, {}^{35}\text{Cl}]$, 154 (100) [NBA].

neg.: 153 (100) [NBA], 101 (25) $[\text{ClO}_4^-, {}^{37}\text{Cl}]$, 99 (73) $[\text{ClO}_4^-, {}^{35}\text{Cl}]$.

UV/Vis (CH_2Cl_2):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{max}}) = 256 \text{ nm} (15\,800)$, $300 (7\,600)$, $346 (6\,500)$, $534 (24\,200)$.

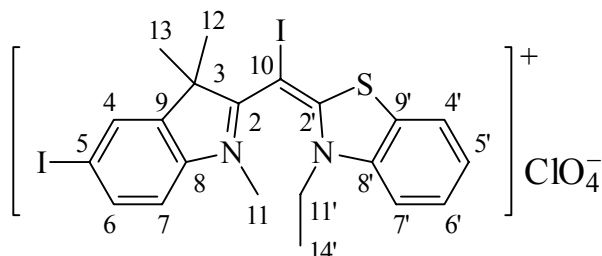
IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 1486, 1473$ (s, C-H, aliphat.), 1450 (m, C-H, aliphat.), 1408 (s), 1382 (m), 1350 (m), 1236 (m), 1181 (w), 1122 (s), 1090 (s, C-Cl oder C-I), 813 (w, zwei benachb. aromat. C-H), 806 (w), 687 (w), 622 (m).

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_4$ (717.2): ber. C 38.52 H 3.37 N 3.91

gef. C 38.63 H 3.34 N 3.84

6.4.7.6. α -Iod(3'-ethyl-benzothiazol-2'-yl)-(5-iod-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-perchlorat (54**)**



Die Reaktionsdurchführung erfolgt nach **AAV 8** (Methode b). Das aus 2.11 g (5.0 mmol) **25**, 2.54 g (10.0 mmol) Iod und 3.12 g (10.0 mmol) Silbersulfat in 125 ml Ethanol erhaltene Reaktionsgemisch wird filtriert. Den dunklen Feststoff wäscht man nacheinander mit 40 ml Ethanol und ca. 50 ml Dichlormethan. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog zu **49**. Aus den ersten vier Filtraten läßt sich **53** gewinnen. Aus der dunklen rotvioletten Dichlormethanolösung (ca. 75 ml) erhält man durch zweimalige Kristallisation nach der Gasdiffusionsmethode^[113] (Diethylether) und anschließendem Trocknen i. Vak.² (1 d) 0.238 g (7 %) **54** als dunkelrote Kristalle vom Schmp. 208–210 °C (Zers.).

¹H-NMR:

δ = 1.32 (t, $^3J_{14',11'} = 7.1$ Hz, 3 H, 14'-H), 1.76 (s, 3 H, 13-H), 1.80 (s, 3 H, 12-H), 2.85 (s, 3 H, 11-H), 3.94 (m, 1 H, 11'B-H), 4.75 (m, 1 H, 11'A-H), 6.89 (d, $^3J_{7,6} = 8.3$ Hz, 1 H, 7-H), 7.66 (dd, $^3J_{6,7} = 8.3$, $^4J_{6,4} = 1.7$ Hz, 1 H, 6-H), 7.78–7.82 (m, 1 H, 5'-H), 7.84 (d, $^4J_{4,6} = 1.7$ Hz, 1 H, 4-H), 7.85–7.87 (m, 1 H, 6'-H), 8.23 ("d", 1 H, 7'-H), 8.32–8.34 (m, 1 H, 4'-H)

¹³C-NMR:

δ = 12.3 (q, C-14'), 22.6 (q, C-13), 26.9 (q, C-12), 31.7 (s, C-10), 34.4 (q, C-11), 45.3 (t, C-11'), 50.8 (s, C-3), 87.1 (s, C-5, 6.89^{COL}), 111.6 (d, C-7), 117.3 (d, C-7', 7.80^{COL}), 124.4 (d, C-4'), 128.2 (d, C-5', 8.23^{COL}), 129.6 (s, C-9', [7.80, 8.23]^{COL}), 129.7 (d, C-6', 8.33^{COL}), 130.8 (d, C-4, 7.66^{COL}), 136.7 (d, C-6, 7.84^{COL}), 139.4 (s, C-8', 7.87^{COL}),

² Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden direkt aus der Kristallisationslösung herausgenommen.

140.9 (s, C-9, [1.76 u. 1.80, 6.89]^{COL}), 143.3 (s, C-8, [2.85, 7.66, 7.84]^{COL}), 166.5 (s, C-2, [1.76 u. 1.80, 2.85]^{COL}), 176.9 (s, C-2').

MS (FAB): [Kat⁺ (C₂₁H₂₁I₂N₂S⁺)] = 587.2 u.

m/z (%): pos.: 587 (100) [Kat⁺], 461 (9) [Kat⁺ - I + H].

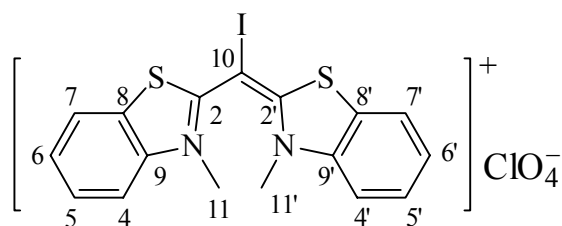
UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 240 nm (sh, 13 800), 286 (14 100), 318 (17 600), 528 (17 200).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3099 cm⁻¹ (vw, C-H, arom.), 2982, 2968, 2929, 2901 (w, C-H, aliph.), 2876, 2871 (w, C-H, NCH₃), 1591 (w), 1554 (vs, C=C, arom./C \equiv C, methin.), 1482, 1456 (s, C-H, aliph.), 1430 (m, C-H, aliph.), 1411 (m), 1384 (m), 1365 (w), 1346 (m), 1341 (m), 1324 (m), 1276 (w), 1266 (m), 1235 (m), 1198 (m), 1167 (w), 1132 (s), 1122 (m), 1083 (vs), 1079 (vs), 1066 (s), 1037 (m), 1021 (m), 988 (w), 934 (m), 869 (w), 807 (m), 758 (m), 726 (w), 622 (m).

C₂₁H₂₁ClI₂N₂SO₄ (686.7): ber. C 36.73 H 3.08 N 4.08
gef. C 36.49 H 2.90 N 3.89

6.4.7.7. α -Iod-bis(3-methylbenzothiazolium-2-yl)-monomethinium-perchlorat (**55**)

Zu einer Suspension von 0.624 g (2.00 mmol) Silbersulfat und 0.508 g (2.00 mmol) Iod in 200 ml Ethanol fügt man bei Raumtemp. 0.797 g (2.00 mmol) **26** und läßt 18 h rühren. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und nacheinander mit 30 ml Ethanol und ca. 30 ml Dichlormethan gewaschen. Aus dem roten Filtrat läßt sich durch eine geeignete Aufarbeitung, wie z. B. bei **45a** beschrieben, **26** zurückgewinnen.

Den rötlichen Filterkuchen, der neben dem entstandenen Silberiodid das Produkt und noch Spuren von **55** enthält, trocknet man inklusive Filter 1 h i. Vak., um noch Spuren von vorhandenem Iod weitestgehend zu entfernen.

Aus dem noch rotgefärbten Filtrerrückstand wird nun solange mit Dichlormethan das gewünschte mesoiodierte Produkt herausgewaschen, bis das Filtrat nur noch schwach rotviolett gefärbt ist (ca. 300–350 ml), schüttelt das Filtrat zweimal mit 100 ml 15proz. wässriger Natriumperchloratlösung, trocknet über Natriumsulfat und destilliert das Dichlormethan bei ca. 35 °C Wasserbadtemperatur im leichten Vak. am Rotationsverdampfer bis auf ein Volumen von ca. 200 ml ab. Aus der dunklen rotvioletten Lösung erhält man durch Kristallisation nach der Gasdiffusionsmethode^[113] (Diethylether) ein rotes Produkt (Pulver und Kristalle), das ein wenig mit gelben Kristallen von nichtiodiertem Edukt verunreinigt ist. Durch mechanisches Sortieren der beiden Verbindungen und anschließendem Trocknen des roten Produkts i. Vak.³ (1 d) werden 0.089 g (8 %) **55** als hellrote Kristalle vom Schmp. 237–240 °C (Zers.) erhalten.

³ Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden direkt aus der Kristallisationslösung herausgenommen.

¹H-NMR:

δ = 3.49 (s, 6 H, 11-, 11'-H), 7.53–7.57 (m, 2 H, 6-, 6'-H), 7.65–7.69 (m, 2 H, 5-, 5'-H), 7.73 ("d", 2 H, 4-, 4'-H), 8.06 ("d", 2 H, 7-, 7'-H).

¹³C-NMR:

δ = 28.9 (s, C-10), 38.0 (q, C-11, -11'), 115.1 (d, C-4, -4'), 123.1 (d, C-7, -7'), 126.1 (d, C-6, -6'), 126.6 (s, C-8, -8'), 128.4 (d, C-5, -5'), 142.9 (s, C-9, -9'), 169.6 (s, C-2, -2').

Die Verbindung ist in DMSO nicht sehr stabil. Das ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum zeigen bereits nach kurzer Zeit in Lösung Spuren des dehalogenierten Edukts **26**.

MS (FAB): [Kat⁺ (C₁₇H₁₄IN₂S₂⁺)] = 437.1 u.

m/z (%): pos.: 437 (85) [Kat⁺], 311 (78) [Kat⁺ - I + H], 154 (100) [NBA].

UV/Vis (MeOH):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 288 nm (13 500), 332 (16 600), 506 (29 600).

IR (KBr):

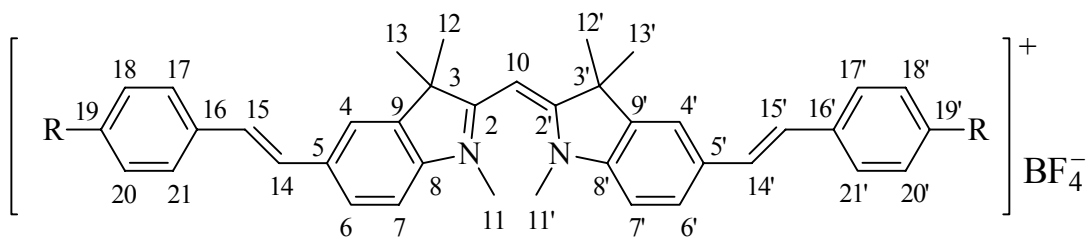
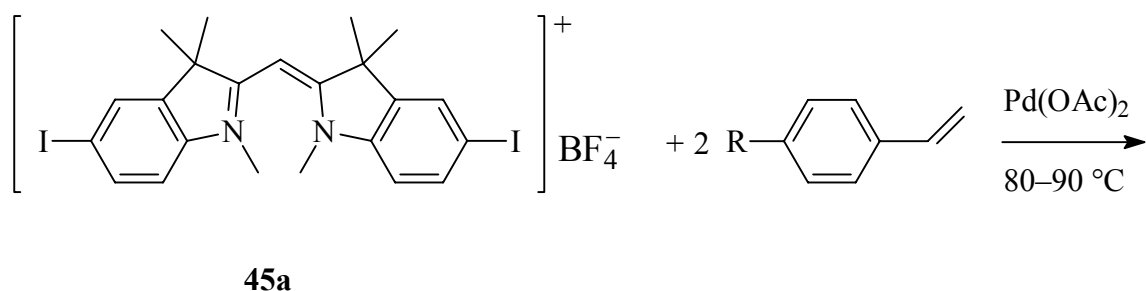
$\tilde{\nu}$ = 3096 cm⁻¹ (vw, C-H, aromat.), 2952, 2925 (vw, C-H, aliphat.), 2855 (vw, C-H, NCH₃), 1487, 1465 (vs, C-H, aliphat.), 1445 (s, C-H, aliphat.), 1405 (vs), 1339 (m), 1310 (s), 1259 (w), 1122 (w), 1084 (vs, C-I), 1027 (w), 1016 (w), 850 (m), 755 (m), 621 (m).

C₁₇H₁₄ClIN₂O₄S₂ (536.8): ber. C 38.04 H 2.63 N 5.22

gef. C 38.05 H 2.62 N 5.12

6.4.8. Arylethenylierung von Indocyaninen durch Kupplung nach HECK

6.4.8.1. Bis(5-phenylethenyl-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-tetrafluoroborat (59a) und Bis(5-[4-methoxyphenylethenyl]-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-mono-methinium-tetrafluoroborat (60)



	59a	60
R	H	OMe

Bis(5-phenylethenyl-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-tetrafluoroborat (59a)

Die Reaktionsdurchführung, Reinigung und Aufarbeitung erfolgen nach der **AAV 10**. Eine Mischung aus 1.005 g (1.50 mmol) **45a**, 1.2 ml (8.4 mmol) wasserfreiem Triethylamin, 15 mg (0.067 mmol) Palladium(II)-acetat, 40 mg (0.15 mmol) Triphenylphosphin und 547 mg (5.3 mmol) Styrol **58a** in 15 ml wasserfreiem DMF wird 24 h bei $80-90^\circ\text{C}$ unter N_2 -Atmosphäre gerührt. Man fällt mit 90 ml Wasser. Das gewaschene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 70 g Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus

Dichlormethan/Ethanol (50/1) gereinigt und die Produktfraktionen nach der **AAV 10** weiter aufgearbeitet. Nach zweimaliger Heißextraktion mit je 60 ml 3-Pentanon und Trocknung des abgesaugten Produkts i. Vak. bei 80 °C (4 d) erhält man 385 mg (41 %) **59a** als dunkles oranges Pulver vom Schmp. 313–315 °C (Zers.).

¹H-NMR:

δ = 1.64 (s, 12 H, 12-, 12'-, 13-, 13'-H), 3.31 (s, 6 H, 11-, 11'-H), 5.78 (s, 1 H, 10-H), 7.28–7.31 (m, 2 H, 19-, 19'-H), 7.36 ("s", 4 H, 14-, 14'-, 15-, 15'-H), 7.39–7.43 (m, 4 H, 18-, 18'-, 20-, 20'-H), 7.51 (d, $^3J_{7,6}$ = 8.3 Hz, 2 H, 7-, 7'-H), 7.62–7.64 (m, 4 H, 17-, 17'-, 21-, 21'-H), 7.69 (dd, $^3J_{6,7}$ = 8.3, $^4J_{6,4}$ = 1.4 Hz, 2 H, 6-, 6'-H), 7.98 (d, $^4J_{4,6}$ = 1.4 Hz, 2 H, 4-, 4'-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.4 (q, C-12, -12', -13, -13'), 35.6 (q, C-11, -11'), 50.6 (s, C-3, -3'), 79.1 (d, C-10), 112.6 (d, C-7, -7'), 120.1 (d, C-4, -4'), 126.4 (d, C-17, -17', -21, -21'), 127.5 (d, C-6, -6'), 127.7 (d, C-14, -14' und C-19, -19'), 128.6 (d, C-15, -15'), 128.8 (d, C-18, -18', -20, -20'), 135.2 (s, C-5, -5'), 136.9 (s, C-16, -16'), 140.3 (s, C-9, -9'), 143.2 (s, C-8, -8'), 181.6 (s, C-2, -2').

MS (FAB): [Kat⁺ (C₃₉H₃₉N₂⁺)] = 535.3 u; ¹¹BF₄[−] = 87 u.

m/z (%): pos.: 535 (100) [Kat⁺], 520 (7) [Kat⁺ - CH₃], 505 (12) [Kat⁺ - 2 CH₃].

neg.: 709 (3) [Kat⁺ + 2 BF₄[−], 2 ¹¹B], 87 (82) [BF₄[−], ¹¹B].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ_{max} (ϵ_{max}) = 282 (sh, 27 000), 302 (36 800), 332 (sh, 16 400), 482 (55 500).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3027 cm^{−1} (w, C-H, aromat.), 2970, 2919 (w, C-H, aliphat.), 1617 (w, C=C, olef.), 1561 (vs, C=C, aromat./C≡C, methin.), 1491 (m, C-H, aliphat.), 1473 (vs, C-H, aliphat.), 1463 (s, C-H, aliphat.), 1451, 1428 (w, C-H, aliphat.), 1390 (m), 1382 (s), 1350 (w), 1339 (w), 1289 (vs), 1239 (w), 1214 (w), 1181 (w), 1127 (s), 1052 (vs, BF₄[−]

), 1035 (s), 997 (w), 965 (w), 949 (w), 809 (w, zwei benachb. aromat. C-H), 769 (vw), 763 (vw), 749 (vw), 695 (vw), 635 (m), 626 (w), 613 (w).

C₃₉H₃₉BF₄N₂ (622.6): ber. C 75.24 H 6.31 N 4.50
 gef. C 74.95 H 6.61 N 4.22

Bis(5-[4-methoxyphenylethenyl]-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-tetrafluoroborat (60)

Die Reaktionsdurchführung, Reinigung und Aufarbeitung erfolgen nach der **AAV 10**. Eine Mischung aus 1.005 g (1.5 mmol) **45a**, 1.2 ml (8.4 mmol) wasserfreiem Triethylamin, 15 mg (0.067 mmol) Palladium(II)-acetat, 40 mg (0.15 mmol) Triphenylphosphin und 710 mg (5.3 mmol) 4-Methoxystyrol **58b** in 15 ml wasserfreiem DMF wird 24 h bei 80–90 °C unter N₂-Atmosphäre gerührt. Man fällt mit 90 ml Wasser. Das gewaschene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 80 g Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/Ethanol (50/1) gereinigt und die Produktfraktionen nach der **AAV 10** weiter aufgearbeitet. Nach zweimaliger Heißextraktion mit je 40 ml Ethanol und Trocknung i. Vak. (4 d) erhält man 370 mg (36 %) **60** als orangerotes Pulver vom Schmp. 308–310 °C (Zers.).

¹H-NMR:

δ = 1.63 (s, 12 H, 12-, 12'-, 13-, 13'-H), 3.30 (s, 6 H, 11-, 11'-H), 3.79 (s, 6 H, 22-, 22'-H), 5.76 (s, 1 H, 10-H), 6.98 (AA'XX', *N* = 8.8 Hz, 4 H, 18-, 18'-, 20-, 20'-H), 7.19 (d, ³*J*_{14,15} = 16.3 Hz, 2 H, 14-, 14'-H), 7.30 (d, ³*J*_{15,14} = 16.3 Hz, 2 H, 15-, 15'-H), 7.48 (d, ³*J*_{7,6} = 8.3 Hz, 2 H, 7-, 7'-H), 7.57 (AA'XX', *N* = 8.8 Hz, 4 H, 17-, 17'-, 21-, 21'-H), 7.64 (dd, ³*J*_{6,7} = 8.4, ⁴*J*_{6,4} = 1.3 Hz, 2 H, 6-, 6'-H), 7.93 (d, ⁴*J*_{4,6} = 1.3 Hz, 2 H, 4-, 4'-H).

^{13}C -NMR:

$\delta =$ 26.5 (q, C-12, -12', -13, -13'), 35.6 (q, C-11, -11'), 50.5 (s, C-3, -3'), 55.1 (q, C-22, -22'), 78.9 (d, C-10, 5.76^{CHC}), 112.5 (d, C-7, -7', 7.48^{CHC}), 114.3 (d, C-18, -18', -20, -20', 6.98^{CHC}), 119.7 (d, C-4, -4', 7.93^{CHC}, 7.64^{COL}), 125.4 (d, C-14, -14', 7.19^{CHC}, [7.64, 7.93]^{COL}), 127.1 (d, C-6, -6', 7.64^{CHC}, 7.93^{COL}), 127.8 (d, C-17, -17', -21, -21', 7.57^{CHC}), 128.3 (d, C-15, -15', 7.30^{CHC}, 7.57^{COL}), 129.6 (s, C-16, -16', 6.98^{COL}), 135.6 (s, C-5, -5', 7.48^{COL}), 140.3 (s, C-9, -9', [1.63, 7.48]^{COL}), 142.7 (s, C-8, -8', [3.30, 7.64, 7.93]^{COL}), 159.1 (s, C-19, -19', [3.79, 7.57]^{COL}), 181.4 (s, C-2, -2', [1.63, 3.30]^{COL}).

MS (FAB): $[\text{Kat}^+ (\text{C}_{41}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{O}_2^+)] = 595.3 \text{ u}$; $^{11}\text{BF}_4^- = 87 \text{ u}$.

m/z (%): pos.: 595 (100) $[\text{Kat}^+]$, 565 (15) $[\text{Kat}^+ - 2 \text{ CH}_3]$.

neg.: 769 (0.2) $[\text{Kat}^+ + 2 \text{ BF}_4^-, ^{11}\text{B}]$, 153 (100) $[\text{NBA}]$, 87 (92) $[\text{BF}_4^-, ^{11}\text{B}]$, 86 (23) $[\text{BF}_4^-, ^{10}\text{B}]$.

UV/Vis (CH_2Cl_2):

λ_{max} (ϵ_{max}) = 308 (40 900), 314 (sh, 39 800), 492 (59 200).

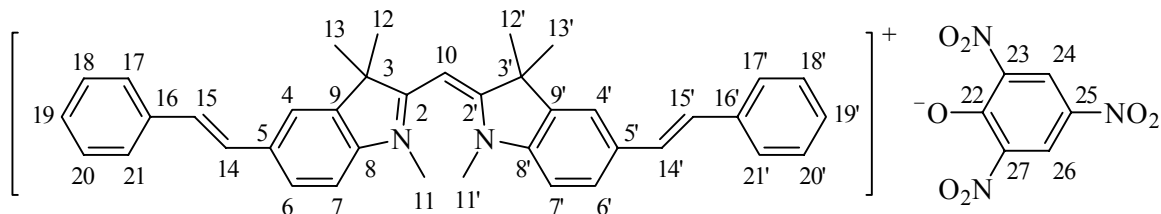
IR (KBr):

$\tilde{\nu} =$ 3027 cm^{-1} (w, C-H, aromat.), 2930, 2913 (w, C-H, aliphat.), 2836 (w, C-H, OCH_3), 1604 (m, C=C, olef.), 1559 (vs, C=C, aromat./C \equiv C, methin.), 1511 (s, C=C, aromat.), 1473 (m, C-H, aliphat.), 1381 (s), 1249 (m), 1177 (m), 1125 (m), 1110 (m), 1082 (m), 1063 (m, BF_4^-), 1032 (m), 828 (m), 658 (m).

$\text{C}_{41}\text{H}_{43}\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}_2$ (682.6): ber. C 72.14 H 6.35 N 4.10

gef. C 72.04 H 6.35 N 4.10

**6.4.8.2. Bis(5-phenylethenyl-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-pikrat
(59b) durch Anionentausch aus 59a**



Eine Lösung von 60 mg **59a** in ca. 150 ml Dichlormethan wird je zweimal mit 50 ml einer 2proz. wässrigen Natriumpikratlösung und destilliertem Wasser geschüttelt, das Dichlormethan am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Farbstoff 1 d i. Vak. getrocknet. Das Produkt wird in ca. 15 ml Nitromethan gelöst und die Lösung zur langsamen Kristallisation bis zum vollständigen Abdampfen des Lösungsmittels stengelassen (ca. 4 Wochen). Es werden ca. 50 mg (68 %) orangefarbene Kristalle mit einem Schmp. von 120 °C (beginnende Zersetzung über einen großen Temperaturbereich, die sich durch das Abscheiden eines gelben Niederschlages am Schmelzpunktröhrchen zeigt) erhalten, von denen viele einkristallin gewachsen sind.

¹H-NMR:

δ = 1.63 (s, 12 H, 12-, 12', 13-, 13'-H), 3.31 (s, 6 H, 11-, 11'-H), 5.78 (s, 1 H, 10-H), 7.27–7.31 (m, 2 H, 19-, 19'-H), 7.35 ("s", 4 H, 14-, 14', 15-, 15'-H), 7.39–7.43 (m, 4 H, 18-, 18', 20-, 20'-H), 7.51 (d, $^3J_{7,6} = 8.3$ Hz, 2 H, 7-, 7'-H), 7.61–7.63 (m, 4 H, 17-, 17', 21-, 21'-H), 7.68 ("d", 2 H, 6-, 6'-H), 7.98 ("s", 2 H, 4-, 4'-H), 8.58 (s, 2 H, 24-, 26-H).

¹³C-NMR:

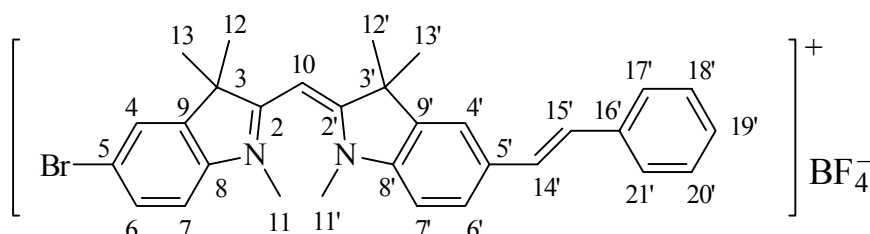
δ = 26.4 (q, C-12, -12', -13, -13'), 35.6 (q, C-11, -11'), 50.6 (s, C-3, -3'), 79.1 (d, C-10), 112.6 (d, C-7, -7'), 120.1 (d, C-4, -4'), 124.1 (s, C-22), 125.2 (d, C-24, -26), 126.4 (d, C-17, -17', -21, -21'), 127.5 (d, C-6, -6'), 127.7 (d, C-14, -14' und C-19, -19'), 128.6 (d, C-15, -15'), 128.8 (d, C-18, -18', -20, -20'), 135.2 (s, C-5, -5'), 136.9 (s, C-16, -16'), 140.3 (s, C-9, -9'), 141.8 (s, C-23, -27), 143.2 (s, C-8, -8'), 160.8 (s, C-25), 181.6 (s, C-2, -2').

MS (FAB): $[\text{Kat}^+ (\text{C}_{39}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}_2^+)] = 535.3 \text{ u}$; $(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7^-) = 228 \text{ u}$.

***m/z* (%)**: pos.: 535 (45) $[\text{Kat}^+]$, 505 (8) $[\text{Kat}^+ - 2 \text{ CH}_3]$, 55 (100) [Bruchstück aus NBA].
neg.: 228 (100) $[\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7^-]$.

Auf eine Elementaranalyse wurde verzichtet.

6.4.8.3. (5-Brom-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-(5'-phenylethenyl-1',3',3'-trimethylindolin-2'-yl)-monomethinium-tetrafluoroborat (**61**)



Die Reaktionsdurchführung, Reinigung und Aufarbeitung erfolgen nach der **AAV 10**. Eine Mischung aus 0.935 g (1.50 mmol) **46**, 0.6 ml (4.2 mmol) wasserfreiem Triethylamin, 7.5 mg (0.034 mmol) Palladium(II)-acetat, 20 mg (0.075 mmol) Triphenylphosphin und 187 mg (1.80 mmol) Styrol **58a** in 15 ml wasserfreiem DMF wird 48 h bei 60–65 °C unter N_2 -Atmosphäre gerührt. Man fällt mit 100 ml Wasser. Das gewaschene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 70 g Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/Ethanol (50/1) gereinigt und die Produktfraktionen nach der **AAV 10** weiter aufgearbeitet. Nach zweimaliger Heißextraktion mit je 30 ml Essigsäureethylester und Trocknen des abgesaugten Produkts i. Vak. (2 d) erhält man 438 mg (49 %) **61** als gelbes Pulver vom Schmp. 265–267 °C.

$^1\text{H-NMR}$:

$\delta =$ 1.59 (s, 6 H, 12-, 13-H), 1.62 (s, 6 H, 12'-, 13'-H), 3.24 (s, 3 H, 11-H), 3.32 (s, 3 H, 11'-H), 5.76 (s, 1 H, 10-H), 7.27–7.31 (m, 1 H, 19'-H), 7.36 ("s", 2 H, 14'-, 15'-H), 7.39–7.45 (m, 3 H, 7-, 18'-, 20'-H), 7.54 (d, $^3J_{7',6'} = 8.3 \text{ Hz}$, 1 H, 7'-H), 7.61–7.63 (m,

2 H, 17'-, 21'-H), 7.66–7.70 (m, 2 H, 6-, 6'-H), 7.92 (d, $^4J_{4,6} = 2.0$ Hz, 1 H, 4-H), 7.99 (d, $^4J_{4',6'} = 1.3$ Hz, 1 H, 4'-H).

 ^{13}C -NMR:

$\delta =$ 26.3 (q, C-12, -12', -13, -13', 1.59^{CHC}), 35.76 (q, C-11', 3.32^{CHC}), 35.77 (q, C-11, 3.24^{CHC}), 50.7 (s, C-3'), 50.8 (s, C-3), 79.1 (d, C-10, 5.76^{CHC}), 112.9 (d, C-7', 7.54^{CHC}), 114.2 (d, C-7, 7.44^{CHC}), 118.1 (s, C-5, 7.44^{COL}), 120.1 (d, C-4', 7.99^{CHC}, 7.69^{COL}), 125.9 (d, C-4, 7.92^{CHC}), 126.4 (d, C-17', -21', 7.63^{CHC}, 7.29^{COL}), 127.5 (d, C-6', 7.69^{CHC}, 7.99^{COL}), 127.7 (d, C-14', 7.36^{CHC}), 127.8 (d, C-19', 7.27^{CHC}, 7.62^{COL}), 128.8 (d, C-15', 7.36^{CHC}), 128.8 (d, C-18', -20', 7.40^{CHC}), 131.2 (d, C-6, 7.68^{CHC}), 135.5 (s, C-5', [7.36, 7.54]^{COL}), 136.9 (s, C-16', 7.40^{COL}), 140.5 (s, C-9', [1.62, 7.54]^{COL}), 141.9 (s, C-9, [1.59, 7.44]^{COL}), 143.0 (s, C-8', [7.69, 7.99]^{COL}), 143.2 (s, C-8, [7.68, 7.92]^{COL}), 181.1 (s, C-2, [1.59, 3.24]^{COL}), 182.4 (s, C-2', [1.62, 3.32]^{COL}).

MS (FAB): $[\text{Kat}^+ (\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{BrN}_2^+)] = 511.2$ u; $^{11}\text{BF}_4^- = 87$ u.

m/z (%): pos.: 513 (100) $[\text{Kat}^+, ^{81}\text{Br}]$, 511 (99) $[\text{Kat}^+, ^{79}\text{Br}]$, 483 (18) $[\text{Kat}^+ - 2 \text{CH}_3, ^{81}\text{Br}]$, 481 (20) $[\text{Kat}^+ - 2 \text{CH}_3, ^{79}\text{Br}]$.

neg.: 687 (11) $[\text{Kat}^+ + 2 \text{BF}_4^-, ^{81}\text{Br}, 2 ^{11}\text{B}]$, 685 (11) $[\text{Kat}^+ + 2 \text{BF}_4^-, ^{79}\text{Br}, 2 ^{11}\text{B}]$, 684 (5) $[\text{Kat}^+ + 2 \text{BF}_4^-, ^{79}\text{Br}, ^{10}\text{B}, ^{11}\text{B}]$, 87 (100) $[\text{BF}_4^-, ^{11}\text{B}]$, 86 (26) $[\text{BF}_4^-, ^{10}\text{B}]$.

UV/Vis (CH_2Cl_2):

λ_{max} (ϵ_{max}) = 262 nm (18 500), 310 (19 200), 318 (sh, 16 000), 464 (50 700).

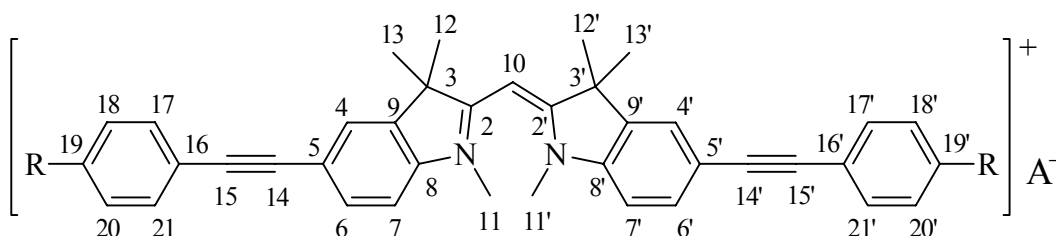
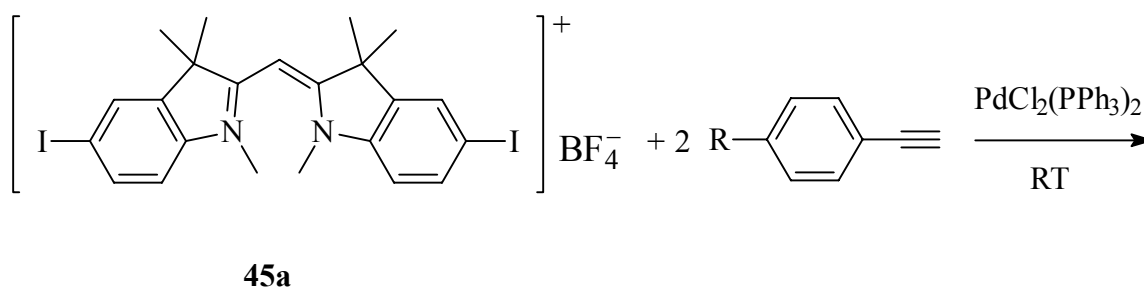
IR (KBr):

$\tilde{\nu} =$ 3060 cm^{-1} , 3025 (w, C-H, aromat.), 2968, 2929 (w, C-H, aliphat.), 2871 (w, C-H, NCH₃), 1557 (vs, C=C, aromat./C \equiv C, methin.), 1463 (m, C-H, aliphat.), 1415 (w), 1378 (s), 1238 (w), 1128 (m), 1097 (m, C-Br), 1082 (m), 1060 (m, BF_4^-), 1039 (m), 814 (m, zwei benachb. aromat. C-H), 660 (m).

$\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{BBBrF}_4\text{N}_2$ (599.3): ber. C 62.13 H 5.38 N 4.67
gef. C 62.36 H 5.22 N 4.52

6.4.9. Ethinylierung von Indocyaninen durch Kupplung nach HAGIHARA

6.4.9.1. Arylethynyl-Indocyanine (63a), (63b), (64–69)



	63a	63b	64	65	66	67	68	69
R	H	H	CN	NO ₂	OMe	SMe	NH ₂	N(CH ₃) ₂
A	BF ₄	ClO ₄	BF ₄	BF ₄	BF ₄	BF ₄	BF ₄	BF ₄

Bis(5-phenylethynyl-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-tetrafluoroborat (**63a**)^[56]

Die Darstellung erfolgt auf einem anderen als in der Literatur^[56] angegebenen Weg.

Die Reaktionsdurchführung, Reinigung und Aufarbeitung erfolgen nach der **AAV 9**. Eine Mischung aus 1.005 g (1.50 mmol) **45a**, 1.5 ml (10.7 mmol) wasserfreiem Triethylamin, 66 mg (0.094 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 39 mg (0.20 mmol) CuI und 490 mg (4.8 mmol) Phenylacetylen in 15 ml wasserfreiem DMF wird 6 h bei Raumtemp. unter N₂-Atmosphäre gerührt. Man fällt mit 130 ml Diethylether. Das gewaschene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 60 g Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/Ethanol (50/1) gereinigt und die Produktfraktionen

nach der **AAV 9** weiter aufgearbeitet. Nach zweimaliger Heißextraktion mit je 40 ml Ethanol und Trocknen i. Vak. (4 d) erhält man 650 mg (70 %) **63a** als feine orange Kristalle vom Schmp. 284–285 °C (Zers.).

¹H-NMR:

δ = 1.62 (s, 12 H, 12-, 12'-, 13-, 13'-H), 3.33 (s, 6 H, 11-, 11'-H), 5.82 (s, 1 H, 10-H), 7.44–7.49 (m, 6 H, 18-, 18'-, 20-, 20'-, 19-, 19'-H), 7.56–7.60 (m, 6 H, 7-, 7'-, 17-, 17'-, 21-, 21'-H), 7.71 (dd, $^4J_{6,7} = 8.2$, $^3J_{6,4} = 1.4$ Hz, 2 H, 6-, 6'-H), 7.90 (d, $^3J_{4,6} = 1.4$ Hz, 2 H, 4-, 4'-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.1 (q, C-12, -12', -13, -13'), 35.8 (q, C-11, -11'), 50.8 (s, C-3, -3'), 79.5 (d, C-10), 89.2 (s, C-14, -14'), 89.9 (s, C-15, -15'), 113.0 (d, C-7, -7'), 119.5 (s, C-5, -5'), 122.1 (s, C-16, -16'), 125.8 (d, C-4, -4'), 128.8 (d, C-18, -18', -20, -20'), 128.9 (d, C-19, -19'), 131.3 (d, C-17, -17', -21, -21'), 132.0 (d, C-6, -6'), 140.3 (s, C-9, -9'), 143.9 (s, C-8, -8'), 182.3 (s, C-2, -2').

MS (FAB): [Kat⁺ (C₃₉H₃₅N₂⁺)] = 531.3 u.

m/z (%): pos.: 531 (100) [Kat⁺], 516 (9) [Kat⁺ - CH₃], 501 (19) [Kat⁺ - 2 CH₃].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 278 (sh, 36 400), 288 (39 000), 296 (sh, 32 200), 304 (sh, 28 900), 468 (60 100).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3055 cm⁻¹, 3034 (w, C-H, arom.), 2970, 2929 (w, C-H, aliph.), 1617 (w, C \equiv N), 1594 (w, C=C, arom.), 1557 (vs, C=C, arom./C \equiv C, methin.), 1494 (m), 1469 (m, C-H, aliph.), 1443 (w), 1380 (s), 1334 (w), 1243 (w), 1136 (m), 1123 (s), 1084 (vs), 1066 (m, BF₄⁻), 759 (m, fünf benachb. arom. C-H), 692 (w, fünf benachb. arom. C-H), 667 (w), 653 (w), 618 (w).

$C_{39}H_{35}BF_4N_2$ (618.5): ber. C 75.73 H 5.70 N 4.53
 gef. C 75.81 H 5.52 N 4.39

Bis(5-phenylethynyl-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-perchlorat (63b)

250 mg (0.404 mmol) **63a** werden in 150 ml Dichlormethan aufgenommen und nacheinander je zweimal mit 50 ml 15proz. wässriger Natriumperchloratlösung und 50 ml dest. Wasser geschüttelt. Den vom Dichlormethan befreiten Farbstoff läßt man 3 h i. Vak. trocknen. Nach Heißextraktion mit 10 ml Ethanol und Trocknung i. Vak. (4 d) erhält man 223 mg (70 %) **63b** als orange Kristalle vom Schmp. 316–317 °C (explosionsartige Zers.).

Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels aus einer Lösung von 40 mg **63b** in ca. 2 ml Nitromethan bei Raumtemp. in einem Präparateglas erhalten.

1H -NMR: s. unter **63a**.

^{13}C -NMR: s. unter **63a**.

MS (FAB): $[Kat^+ (C_{39}H_{35}N_2O_2^+)] = 531.3$ u; $(ClO_4^-) = 99$ u.

m/z (%): pos.: 531 (100) $[Kat^+]$, 516 (8) $[Kat^+ - CH_3]$, 501 (8) $[Kat^+ - 2 CH_3]$.

neg.: 153 (100) $[NBA]$, 101 (9) $[ClO_4^-, ^{37}Cl]$, 99 (24) $[ClO_4^-, ^{35}Cl]$.

UV/Vis (CH_2Cl_2): s. unter **63a**.

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3077\text{ cm}^{-1}$, 3065, 3055, 3050, 3043, 3031, 3023 (w, C-H, aromat.), 2979, 2970, 2929 (w, C-H, aliphat.), 2871, 2857 (w, C-H, NCH_3), 1615 (m, $C\equiv N$), 1556 (vs, $C=C$, aromat./ $C\equiv C$, methin.), 1508 (m, $C=C$, aromat.), 1493 (s), 1467 (m, C-H, aliphat.), 1444 (m), 1425 (m), 1388 (s), 1379 (s), 1333 (m), 1283 (m), 1243 (m), 1136 (m),

1122 (m), 1092 (s), 899 (m), 817 (m, zwei benachb. aromat. C-H), 767 (m), 759, 692 (m, fünf benachb. aromat. C-H), 661 (m), 632 (m), 624 (m), 617 (m).

C₃₉H₃₅ClN₂O₄ (631.2): ber. C 74.22 H 5.59 N 4.43
 gef. C 74.26 H 5.58 N 4.69

Bis(5-[4-cyanophenylethynyl]-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-tetrafluoroborat (64)

Die Reaktionsdurchführung, Reinigung und Aufarbeitung erfolgen nach der **AAV 9**. Eine Mischung aus 1.005 g (1.50 mmol) **45a**, 1.5 ml (10.7 mmol) wasserfreiem Triethylamin, 66 mg (0.094 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 39 mg (0.20 mmol) CuI und 610 mg (4.8 mmol) 4-Cyanophenylacetylen **62f** in 15 ml wasserfreiem DMF wird 6 h bei Raumtemp. unter N₂-Atmosphäre gerührt. Man fällt mit 130 ml Diethylether. Das gewaschene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 50 g Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/Ethanol (40/1) gereinigt und die Produktfraktionen nach der **AAV 9** weiter aufgearbeitet. Nach Heißextraktion mit 60 ml 3-Pentanon und Trocknen i. Vak. (5 d) erhält man 571 mg (57 %) **64** als oranges Pulver vom Schmp. 315–318 °C (Zers.).

¹H-NMR:

δ = 1.63 (s, 12 H, 12-, 12', 13-, 13'-H), 3.34 (s, 6 H, 11-, 11'-H), 5.84 (s, 1 H, 10-H), 7.60 (d, ³J_{7,6} = 8.3 Hz, 2 H, 7-, 7'-H), 7.74–7.77 (m, 6 H, 6-, 6', 17-, 17', 21-, 21'-H), 7.92 (AA'XX', N = 8.6 Hz, 4 H, 18-, 18', 20-, 20'-H), 7.94 (d, ⁴J_{4,6} = 1.5 Hz, 2 H, 4-, 4'-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.1 (q, C-12, -12', -13, -13', 1.63^{CHC}), 35.8 (q, C-11, -11', 3.34^{CHC}), 50.8 (s, C-3, -3'), 79.7 (d, C-10, 5.84^{CHC}), 88.5 (s, C-15, -15', 7.76^{COL}), 93.2 (s, C-14, -14', [7.75, 7.94]^{COL}), 111.0 (s, C-19, -19', 7.76^{COL}), 113.1 (d, C-7, -7', 7.60^{CHC}), 118.4 (s, CN, 7.92^{COL}), 118.6 (s, C-5, -5', 7.60^{COL}), 126.0 (d, C-4, -4', 7.94^{CHC}, 7.75^{COL}), 127.0 (s,

C-16, -16', 7.92^{COL}), 132.0 (d, C-17, -17', -21, -21', 7.76^{CHC}), 132.4 (d, C-6, -6', 7.75^{CHC}, 7.94^{COL}), 132.6 (d, C-18, -18', -20, -20', 7.92^{CHC}), 140.3 (s, C-9, -9', 1.63^{COL}), 144.4 (s, C-8, -8', [3.34, 7.75, 7.94]^{COL}), 182.4 (s, C-2, -2', [1.63, 3.34]^{COL}).

MS (FAB): [Kat⁺ (C₄₁H₃₃N₄⁺)] = 581.3 u; ¹¹BF₄⁻ = 87 u.

m/z (%): pos.: 581 (100) [Kat⁺], 551 (11) [Kat⁺ - 2 CH₃].

neg.: 754 (6) [Kat⁺ + 2 BF₄⁻, ¹⁰B, ¹¹B], 755 (14) [Kat⁺ + 2 BF₄⁻, 2 ¹¹B], 87 (100) [BF₄⁻, ¹¹B].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 268 nm (34 300), 306 (43 100), 322 (sh, 32 900), 466 (67 700).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2968 cm⁻¹, 2931 (w, C-H, aliphat.), 2223 (w, C≡N oder C≡C), 1599 (w, C=C, aromat.), 1555 (s, C=C, aromat./C≡C, methin.), 1505 (m, C=C, aromat.), 1470 (m, C-H, aliphat.), 1446 (w), 1379 (s), 1244 (w), 1136 (m), 1122 (m), 1103 (w), 1084 (m), 1065 (m, BF₄⁻), 841 (w), 653 (w).

C₄₁H₃₃BF₄N₄ (668.5): ber. C 73.66 H 4.98 N 8.38

gef. C 73.73 H 4.92 N 8.38

Bis(5-[4-nitrophenylethynyl]-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-tetrafluoroborat (65)

Die Reaktionsdurchführung, Reinigung und Aufarbeitung erfolgen nach der **AAV 9**. Eine Mischung aus 1.005 g (1.50 mmol) **45a**, 1.5 ml (10.7 mmol) wasserfreiem Triethylamin, 66 mg (0.094 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 39 mg (0.20 mmol) CuI und 705 mg (4.8 mmol) 4-Nitrophenylacetylen **62g** in 15 ml wasserfreiem DMF wird 6 h bei Raumtemp. unter N₂-Atmosphäre gerührt. Man fällt mit 130 ml Diethylether. Das gewaschene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 50 g Kieselgel mit einem

Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/Ethanol/Aceton (30/1/2) gereinigt und die Produktfraktionen nach der **AAV 9** weiter aufgearbeitet. Nach Heißextraktion mit 60 ml 3-Pentanon und Trocknen i. Vak. (5 d) erhält man 668 mg (63 %) **65** als oranges Pulver vom Schmp. 335-338 °C (Zers.).

¹H-NMR:

δ = 1.63 (s, 12 H, 12-, 12', 13-, 13'-H), 3.35 (s, 6 H, 11-, 11'-H), 5.85 (s, 1 H, 10-H), 7.62 (d, $^3J_{7,6}$ = 8.3 Hz, 2 H, 7-, 7'-H), 7.78 (dd, $^3J_{6,7}$ = 8.3, $^4J_{6,4}$ = 1.5 Hz, 2 H, 6-, 6'-H), 7.84 (AA'XX', N = 8.8 Hz, 4 H, 17-, 17', 21-, 21'-H), 7.96 (d, $^4J_{4,6}$ = 1.5 Hz, 2 H, 4-, 4'-H), 8.29 (AA'XX', N = 8.9 Hz, 4 H, 18-, 18', 20-, 20'-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.1 (q, C-12, -12', -13, -13'), 35.8 (q, C-11, -11'), 50.8 (s, C-3, -3'), 79.8 (d, C-10, 5.85^{CHC}), 88.3 (s, C-15, -15', 7.84^{COL}), 94.1 (s, C-14, -14', [7.78, 7.96]^{COL}), 113.1 (d, C-7, -7', 7.62^{CHC}), 118.5 (s, C-5, -5', 7.62^{COL}), 123.9 (d, C-18, -18', -20, -20', 8.29^{CHC}), 126.1 (d, C-4, -4', 7.96^{CHC}, 7.78^{COL}), 129.0 (s, C-16, -16', 8.29^{COL}), 132.4 (d, C-17, -17', -21, -21', 7.84^{CHC}), 132.5 (d, C-6, -6', 7.78^{CHC}, 7.96^{COL}), 140.4 (s, C-9, -9', [1.63, 7.62]^{COL}), 144.5 (s, C-8, -8', [3.35, 7.78, 7.96]^{COL}), 146.8 (s, C-19, -19', 7.84^{COL}), 182.5 (s, C-2, -2', [1.63, 3.35]^{COL}).

MS (FAB): [Kat⁺ (C₃₉H₃₃N₄O₄⁺)] = 621.3 u; ¹¹BF₄⁻ = 87 u.

m/z (%): pos.: 621 (100) [Kat⁺], 606 (12) [Kat⁺ - CH₃].

neg.: 795 (4) [Kat⁺ + 2 BF₄⁻, ¹¹B], 794 (1.4) [Kat⁺ + 2 BF₄⁻, ¹⁰B, ¹¹B], 153 (100) [NBA], 87 (95) [BF₄⁻, ¹¹B], 86 (24) [BF₄⁻, ¹⁰B].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 266 nm (26 600), 272 (sh, 25 900), 320 (sh, 26 400), 336 (28 500), 468 (73 500).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3108 cm⁻¹, 3080 (w, C-H, aromat.), 2969, 2931 (w, C-H, aliphat.), 2203 (w, C≡C), 1592 (m, C=C, aromat.), 1554, 1515 (s, C=C, aromat./C≡C, methin.), 1498 (m, C=C,

aromat.), 1470 (m, C-H, aliphat.), 1377 (s), 1340 (s), 1136 (m), 1122 (m), 1107 (m), 1083 (m), 1065 (m, BF_4^-), 854 (m), 657 (w).

$\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{BF}_4\text{N}_4\text{O}_4$ (708.5): ber. C 66.11 H 4.70 N 7.91
 gef. C 65.89 H 4.85 N 7.85

Bis(5-[4-methoxyphenylethynyl]-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-tetrafluoroborat (66)

Die Reaktionsdurchführung, Reinigung und Aufarbeitung erfolgen nach der **AAV 9**. Eine Mischung aus 1.005 g (1.50 mmol) **45a**, 1.5 ml (10.7 mmol) wasserfreiem Triethylamin, 66 mg (0.094 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 39 mg (0.20 mmol) CuI und 634 mg (4.8 mmol) 4-Methoxyphenylacetylen **62b** in 15 ml wasserfreiem DMF wird 7 h bei Raumtemp. unter N_2 -Atmosphäre gerührt. Man fällt mit 130 ml Diethylether. Das gewaschene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 30 g Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/Ethanol (70/1) gereinigt und die Produktfraktionen nach der **AAV 9** weiter aufgearbeitet. Durch Kristallisation nach der Gasdiffusionsmethode^[113] (100ml Aceton und *n*-Pentan) und Trocknen i. Vak. (3 d) erhält man 622 mg (61 %) **66** als orange Kristalle vom Schmp. 310–312 °C (Zers.).

^1H -NMR:

δ = 1.61 (s, 12 H, 12-, 12'-, 13-, 13'-H), 3.31 (s, 6 H, 11-, 11'-H), 3.81 (s, 6 H, OCH_3), 5.80 (s, 1 H, 10-H), 7.01 (AA'XX', $N = 8.9$ Hz, 4 H, 18-, 18'-, 20-, 20'-H), 7.52 (AA'XX', $N = 8.8$ Hz, 4 H, 17-, 17'-, 21-, 21'-H), 7.55 (d, $^3J_{7,6} = 8.4$ Hz, 2 H, 7-, 7'-H), 7.66 (dd, $^3J_{6,7} = 8.3$, $^4J_{6,4} = 1.4$ Hz, 2 H, 6-, 6'-H), 7.85 (d, $^4J_{4,6} = 1.4$ Hz, 2 H, 4-, 4'-H).

^{13}C -NMR:

δ = 26.2 (q, C-12, -12', -13, -13'), 35.8 (q, C-11, -11'), 50.8 (s, C-3, -3'), 55.3 (q, OCH_3), 79.4 (d, C-10), 87.8 (s, C-14, -14', 7.85^{COL}), 90.1 (s, C-15, -15', 7.52^{COL}), 112.9 (d, C-7, -7', 7.55^{CHC}), 114.0 (s, C-16, -16', 7.01^{COL}), 114.5 (d, C-18, -18', -20, -20', 7.01^{CHC}),

120.0 (s, C-5, -5', 7.55^{COL}), 125.6 (d, C-4, -4', 7.85^{CHC}, 7.66^{COL}), 131.7 (d, C-6, -6', 7.66^{CHC}, 7.85^{COL}), 132.9 (d, C-17, -17', -21, -21', 7.52^{CHC}), 140.2 (s, C-9, -9'), 143.5 (s, C-8, -8', [7.66, 7.85]^{COL}), 159.6 (s, C-19, -19', 7.52^{COL}), 182.1 (s, C-2, -2', 3.31^{COL}).

MS (FAB): [Kat⁺ (C₄₁H₃₉N₂O₂⁺)] = 591.3 u.

m/z (%): pos.: 591 (100) [Kat⁺], 561 (9) [Kat⁺ - 2 CH₃].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 294 nm (45 200), 310 (sh, 33 600), 476 (60 000).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3039 cm⁻¹, 3010 (vw, C-H, arom.), 2967, 2931 (vw, C-H, aliph.), 2199 (vw, C≡C), 1604 (m, C≡N), 1559, 1512 (vs, C=C, arom./C=C, methin.), 1470 (m, C-H, aliph.), 1380 (s), 1246 (s), 1175 (w), 1121 (m), 1083 (m), 1064 (m, BF₄⁻), 1032 (m), 831 (w), 659 (w).

C₄₁H₃₉BF₄N₂O₂ (678.6): ber. C 72.57 H 5.79 N 4.13
gef. C 72.51 H 5.89 N 4.12

Bis(5-[4-methylthio-phenylethynyl]-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-tetrafluoroborat (67)

Die Reaktionsdurchführung, Reinigung und Aufarbeitung erfolgen nach der **AAV 9**. Eine Mischung aus 1.005 g (1.50 mmol) **45a**, 1.5 ml (10.7 mmol) wasserfreiem Triethylamin, 66 mg (0.094 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 39 mg (0.20 mmol) CuI und 711 mg (4.8 mmol) 4-Methylmectophenylacetylen **62c** in 15 ml wasserfreiem DMF wird 7 h bei Raumtemp. unter N₂-Atmosphäre gerührt. Man fällt mit 130 ml Diethylether. Das gewaschene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 70 g Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/Ethanol (70/1) gereinigt und die Produktfraktionen nach der **AAV 9** weiter aufgearbeitet. Durch Kristallisation nach der Gasdiffusions-

methode^[113] (100 ml Aceton und *n*-Pentan) und Trocknen i. Vak. (3 d bei 100 °C) erhält man 425 mg (40 %) **67** als orangerote Kristalle vom Schmp. 307–309 °C (Zers.).

¹H-NMR:

δ = 1.62 (s, 12 H, 12-, 12'-, 13-, 13'-H), 2.52 (s, 6 H, SCH₃), 3.32 (s, 6 H, 11-, 11'-H), 5.81 (s, 1 H, 10-H), 7.32 (AA'XX', N = 8.5 Hz, 4 H, 18-, 18'-, 20-, 20'-H), 7.50 (AA'XX', N = 8.4 Hz, 4 H, 17-, 17'-, 21-, 21'-H), 7.56 (d, $^3J_{7,6}$ = 8.3 Hz, 2 H, 7-, 7'-H), 7.68 (dd, $^3J_{6,7}$ = 8.3, $^4J_{6,4}$ = 1.5 Hz, 2 H, 6-, 6'-H), 7.88 (d, $^4J_{4,6}$ = 1.5 Hz, 2 H, 4-, 4'-H).

¹³C-NMR:

δ = 14.2 (q, SCH₃), 26.2 (q, C-12, -12', -13, -13'), 35.8 (q, C-11, -11'), 50.7 (s, C-3, -3'), 79.5 (d, C-10, 5.81^{CHC}), 89.2 (s, C-14, -14', [7.68, 7.88]^{COL}), 89.9 (s, C-15, -15', 7.50^{COL}), 112.9 (d, C-7, -7', 7.55^{CHC}), 118.0 (s, C-16, -16', 7.32^{COL}), 119.7 (s, C-5, -5', 7.56^{COL}), 125.61 (d, C-18, -18', -20, -20', 7.32^{CHC}), 125.65 (d, C-4, -4', 7.88^{CHC}, 7.68^{COL}), 131.6 (d, C-17, -17', -21, -21', 7.50^{CHC}), 131.9 (d, C-6, -6', 7.68^{CHC}, 7.88^{COL}), 139.9 (s, C-19, -19', 7.50^{COL}), 140.2 (s, C-9, -9', [1.62, 7.56]^{COL}), 143.7 (s, C-8, -8', [3.32, 7.68, 7.88]^{COL}), 182.2 (s, C-2, -2', [1.62, 3.32]^{COL}).

MS (FAB): [Kat⁺ (C₄₁H₃₉N₂S₂⁺)] = 623.3 u; ¹¹BF₄[−] = 87 u.

m/z (%): pos.: 623 (100) [Kat⁺], 593 (8) [Kat⁺ - 2 CH₃].

neg.: 797 (3.5) [Kat⁺ + 2 BF₄[−], 2 ¹¹B], 153 (100) [NBA], 87 (38) [BF₄[−], ¹¹B], 86 (9) [BF₄[−], ¹⁰B].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 306 nm (53 700), 324 (sh, 43 700), 476 (64 400).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3029 cm^{−1}, 3022 (w, C-H, arom.), 2966, 2921 (w, C-H, aliph.), 2877, 2863 (w, C-H, NCH₃), 1599 (w, C=C, arom.), 1558 (vs, C=C, arom./C≡C, methin.), 1496 (m), 1469 (m, C-H, aliph.), 1442 (m), 1426 (w), 1380 (s), 1332 (w), 1318 (w), 1245 (m), 1138 (m), 1123 (m), 1089 (s), 1064 (s, BF₄[−]), 1035 (m), 1014 (m), 947 (w), 899 (w, isol. arom. C-H), 819 (m, zwei benachb. arom. C-H), 658 (m), 618 (w).

C₄₁H₃₉BF₄N₂S₂ (710.7): ber. C 69.29 H 5.53 N 3.94
 gef. C 69.03 H 5.44 N 3.79

Bis(5-[4-aminophenylethynyl]-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-tetrafluoro-borat (68)

Die Reaktionsdurchführung, Reinigung und Aufarbeitung erfolgen nach der **AAV 9**. Eine Mischung aus 1.005 g (1.50 mmol) **45a**, 1.5 ml (10.7 mmol) wasserfreiem Triethylamin, 66 mg (0.094 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 39 mg (0.20 mmol) CuI und 561 mg (4.8 mmol) 4-Aminophenylacetylen **62d** in 15 ml wasserfreiem DMF wird 8 h bei Raumtemp. unter N₂-Atmosphäre gerührt. Man fällt mit 130 ml Diethylether. Das gewaschene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 40 g Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/Ethanol/Aceton (10/1/1) gereinigt und die Produktfraktionen nach der **AAV 9** weiter aufgearbeitet. Durch zweimalige Heißextraktion mit je 40 ml Ethanol und Trocknen i. Vak. (5 d bei 80 °C) erhält man 230 mg (23 %) **68** als rotes Pulver vom Schmp. >310 °C.

¹H-NMR:

δ = 1.60 (s, 12 H, 12-, 12'-, 13-, 13'-H), 3.29 (s, 6 H, 11-, 11'-H), 5.61 (s, 4 H, NH₂), 5.76 (s, 1 H, 10-H), 6.58 (AA'XX', *N* = 8.6 Hz, 4 H, 18-, 18'-, 20-, 20'-H), 7.22 (AA'XX', *N* = 8.5 Hz, 4 H, 17-, 17'-, 21-, 21'-H), 7.50 (d, ³*J*_{7,6} = 8.3 Hz, 2 H, 7-, 7'-H), 7.58 (dd, ³*J*_{6,7} = 8.3, ⁴*J*_{6,4} = 1.4 Hz, 2 H, 6-, 6'-H), 7.77 (d, ⁴*J*_{4,6} = 1.4 Hz, 2 H, 4-, 4'-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.3 (q, C-12, -12', -13, -13'), 35.7 (q, C-11, -11'), 50.7 (s, C-3, -3'), 79.2 (d, C-10), 86.4 (s, C-14, -14'), 92.1 (s, C-15, -15'), 107.9 (s, C-16, -16'), 112.7 (d, C-7, -7'), 113.7 (d, C-18, -18', -20, -20'), 120.9 (s, C-5, -5'), 125.1 (d, C-4, -4'), 131.2 (d, C-6, -6'), 132.5 (d, C-17, -17', -21, -21'), 140.2 (s, C-9, -9'), 143.0 (s, C-8, -8'), 149.6 (s, C-19, -19'), 181.9 (s, C-2, -2').

MS (FAB): $[\text{Kat}^+ (\text{C}_{39}\text{H}_{37}\text{N}_4^+)] = 561.3 \text{ u.}$

m/z (%): pos.: 561 (100) $[\text{Kat}^+]$, 531 (11) $[\text{Kat}^+ - 2 \text{ CH}_3]$.

UV/Vis (CH_2Cl_2):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{max}}) = 284 (\text{sh, } 35\,200), 306 (49\,700), 486 (57\,500).$

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3567 \text{ cm}^{-1}$, 3548, 3527 (w, N-H), 3382 (m, N-H), 3214 (w, N-H), 3099, 3087, 3083, 3074, 3056, 3032, 3010, 3002 (w, C-H, arom.), 2969, 2929 (w, C-H, aliph.), 2877, 2870, 2860 (w, C-H, NCH_3), 2197 (w, $\text{C}\equiv\text{C}$), 1626 (m, N-H), 1606 (m, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1558 (vs, $\text{C}=\text{C}$, arom./ $\text{C}\equiv\text{C}$, methin.), 1517 (s, $\text{C}=\text{C}$, arom.), 1470 (s, C-H, aliph.), 1390 (s), 1381 (s), 1333 (w), 1294 (w, C-N), 1285 (w), 1245 (m), 1178 (m), 1121 (m), 1083 (m), 1064 (s, BF_4^-), 899 (w, isol. arom. C-H), 827 (m, zwei benachb. arom. C-H), 645 (m), 631 (m), 618 (m).

$\text{C}_{39}\text{H}_{37}\text{BF}_4\text{N}_4$ (648.6): ber. C 72.23 H 5.75 N 8.64
 gef. C 71.91 H 5.91 N 8.32

Bis(5-[4-*N,N*-dimethylaminophenylethynyl]-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-tetrafluoroborat (69)

Die Reaktionsdurchführung, Reinigung und Aufarbeitung erfolgen nach der **AAV 9**. Eine Mischung aus 1.005 g (1.50 mmol) **45a**, 1.5 ml (10.7 mmol) wasserfreiem Triethylamin, 66 mg (0.094 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 39 mg (0.20 mmol) CuI und 697 mg (4.8 mmol) 4-Dimethylamino-phenylacetylen **62e** in 15 ml wasserfreiem DMF wird 8 h bei Raumtemp. unter N_2 -Atmosphäre gerührt. Man fällt mit 130 ml Diethylether. Das gewaschene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 50 g Aluminiumoxid Super N mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/Ethanol (100/1) gereinigt und die Produktfraktionen nach der **AAV 9** weiter aufgearbeitet. Durch zweimalige Heißeextraktion

mit je 40 ml Ethanol und Trocknung i. Vak. (3 d bei 80 °C) erhält man 311 mg (29 %) **69** als rotes Pulver vom Schmp. >320 °C.

¹H-NMR:

δ = 1.60 (s, 12 H, 12-, 12'-, 13-, 13'-H), 2.96 (s, 12 H, N(CH₃)₂), 3.30 (s, 6 H, 11-, 11'-H), 5.79 (s, 1 H, 10-H), 6.73 (AA'XX', $N = 9.0$ Hz, 4 H, 18-, 18'-, 20-, 20'-H), 7.37 (AA'XX', $N = 8.8$ Hz, 4 H, 17-, 17'-, 21-, 21'-H), 7.52 (d, $^3J_{7,6} = 8.3$ Hz, 2 H, 7-, 7'-H), 7.61 (dd, $^3J_{6,7} = 8.3$, $^4J_{6,4} = 1.5$ Hz, 2 H, 6-, 6'-H), 7.81 (d, $^4J_{4,6} = 1.5$ Hz, 2 H, 4-, 4'-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.2 (q, C-12, -12', -13, -13', 1.60^{CHC}), 35.7 (q, C-11, -11', 3.30^{CHC}), 39.7 (q, N(CH₃)₂, 2.96^{CHC}), 50.7 (s, C-3, -3'), 79.3 (d, C-10, 5.79^{CHC}), 87.1 (s, C-14, -14', [7.61, 7.81]^{COL}), 91.7 (s, C-15, -15', 7.37^{COL}), 108.2 (s, C-16, -16', 6.73^{COL}), 111.8 (d, C-18, -18', -20, -20', 6.73^{CHC}), 112.8 (d, C-7, -7', 7.52^{CHC}), 120.7 (s, C-5, -5', 7.52^{COL}), 125.3 (d, C-4, -4', 7.81^{CHC}, 7.61^{COL}), 131.3 (d, C-6, -6', 7.61^{CHC}, 7.81^{COL}), 132.4 (d, C-17, -17', -21, -21', 7.37^{CHC}), 140.2 (s, C-9, -9', [1.60, 7.52]^{COL}), 143.1 (s, C-8, -8', [3.30, 7.61, 7.81]^{COL}), 150.2 (s, C-19, -19', [2.96, 7.37]^{COL}), 181.9 (s, C-2, -2', [1.60, 3.30]^{COL}).

MS (FAB): [Kat⁺ (C₄₃H₄₅N₄⁺)] = 617.4 u, ¹¹BF₄⁻ = 87 u.

***m/z* (%)**: pos.: 617 (80) [Kat⁺], 587 (7) [Kat⁺ - 2 CH₃], 154 (100) [NBA].

neg.: 153 (100) [NBA], 87 (15) [BF₄⁻, ¹¹B].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 250 nm (17 700), 330 (56 100), 500 (57 700).

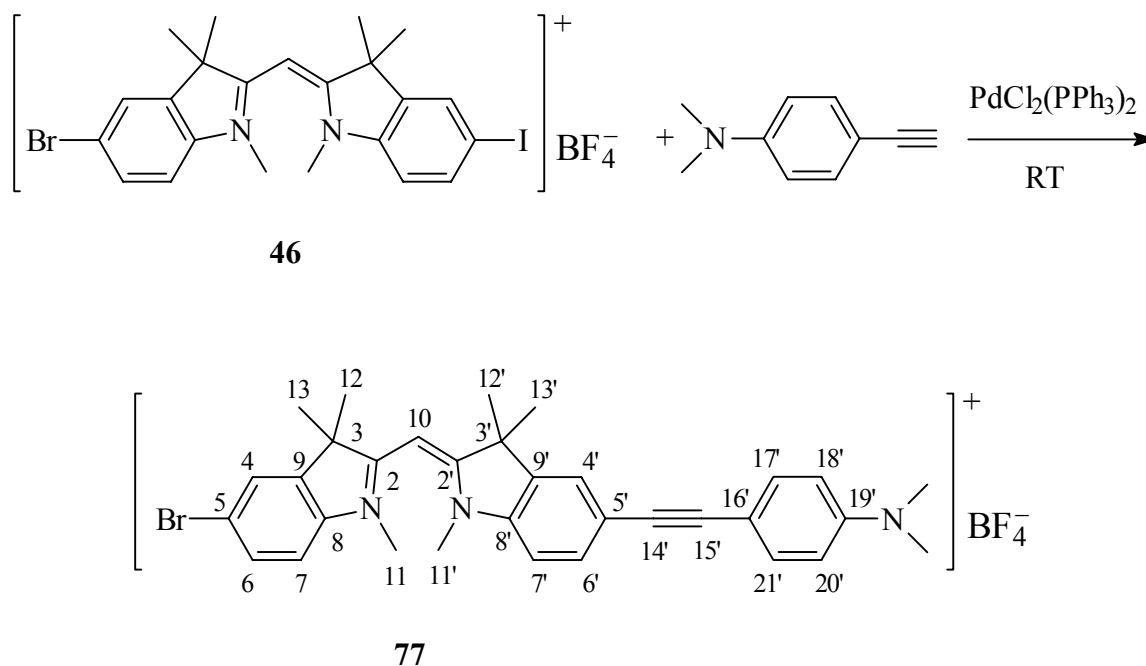
IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3039 cm⁻¹ (vw, C-H, arom.), 2968, 2925, 2912, 2902 (w, C-H, aliph.), 2859, 2809 (w, C-H, NCH₃), 2194 (w, C≡C), 1606 (s, C≡N), 1552 (vs, C=C, arom./C≡C, methin.), 1524 (s, C=C, arom.), 1469 (m, C-H, aliph.), 1446 (m), 1380 (m), 1367

(m), 1363 (m), 1244 (m), 1191 (m), 1120 (m), 1079 (m), 1064 (m, BF_4^-), 943 (w), 818 (w, zwei benachb. aromat. C-H), 641 (m), 614 (w).

$\text{C}_{43}\text{H}_{45}\text{BF}_4\text{N}_4$ (704.7): ber. C 73.29 H 6.44 N 7.95
 gef. C 73.25 H 6.24 N 7.89

6.4.9.2. (5-Brom-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-(5'-[4-*N,N*-dimethylaminophenyl-ethinyl]-1',3',3'-trimethyl-indolin-2'-yl)-monomethinium-tetrafluoroborat (77)



Die Reaktionsdurchführung, Reinigung und Aufarbeitung erfolgt unter Abweichungen in Anlehnung an **AAV 9**. Eine Mischung aus 0.935 g (1.50 mmol) **46**, 0.75 ml (5.4 mmol) wasserfreiem Triethylamin, 44 mg (0.06 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 26 mg (0.14 mmol) CuI und zunächst nur 120 mg (0.83 mmol) 4-Dimethylamino-phenylacetylen **62e** - um eine doppelte Substitution möglichst zu unterdrücken - in 15 ml wasserfreiem DMF wird zunächst 6 h bei Raumtemp. unter N_2 -Atmosphäre gerührt und dann weitere 60 mg Ethinylverbindung **62e** zugesetzt. Nach erneutem Rühren über 4 h bei Raumtemp. setzt man nochmals 60 mg Ethinylverbindung **62e** zu (Gesamtmenge:

1.66 mmol) und läßt weitere 12 h Rühren. Die DC-Kontrolle während der Reaktion zeigt gegen Reaktionsende nur noch wenig Edukt **46**, zusätzlich aber unerwünschtes disubstituiertes Nebenprodukt **69**, das sich nur schwer von **77** abtrennen läßt (R_f von **46** = 0.46, R_f von **77** = 0.58, R_f von **69** = 0.69; Laufmittel Toluol/Ethanol [3/2]). Man fällt mit 50 ml Wasser. Das mit 75 ml Wasser und 50 ml Diethylether gewaschene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 70 g Aluminiumoxid Super N mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/Ethanol (100/1) gereinigt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt nun wieder nach **AAV 9**. Durch zweimalige Heißextraktion mit je 20 ml Ethanol/Essigsäureethylester 3/1 und Trocknen i. Vak. über drei Tage bei 80 °C erhält man 175 mg (18 %) **77** als hellrotes Pulver vom Schmp. 277–278 °C (Zers.).

¹H-NMR:

δ = 1.60 (s, 12 H, 12-, 12'-, 13-, 13'-H), 2.96 (s, 3 H, N(CH₃)₂), 3.27 (s, 3 H, 11-H), 3.29 (s, 3 H, 11'-H), 5.76 (s, 1 H, 10-H), 6.73 (AA'XX', N = 9.1 Hz, 2 H, 18'-, 20'-H), 7.37 (AA'XX', N = 8.8 Hz, 2 H, 17'-, 21'-H), 7.46 (d, $^3J_{7,6}$ = 8.5 Hz, 1 H, 7-H), 7.52 (d, $^3J_{7,6'}$ = 8.3 Hz, 1 H, 7'-H), 7.61 (dd, $^3J_{6',7'}$ = 8.3, $^4J_{6',4'}$ = 1.5 Hz, 1 H, 6'-H), 7.68 (dd, $^3J_{6,7}$ = 8.5, $^4J_{6,4}$ = 1.9 Hz, 1 H, 6-H), 7.80 (d, $^4J_{4',6'}$ = 1.5 Hz, 1 H, 4'-H), 7.94 (d, $^4J_{4,6}$ = 1.9 Hz, 1 H, 4-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.1 (q, C-12, -12', -13, -13'), 35.7 (q, C-11'), 35.8 (q, C-11), 39.6 (q, N(CH₃)₂), 50.7 (s, C-3'), 50.9 (s, C-3), 79.1 (d, C-10), 87.1 (s, C-14'), 91.7 (s, C-15'), 108.2 (s, C-16), 111.9 (d, C-18', -20'), 112.8 (d, C-7'), 114.4 (d, C-7), 118.3 (s, C-5), 120.8 (s, C-5'), 125.2 (d, C-4'), 125.9 (d, C-4), 131.2 (d, C-6), 131.3 (d, C-6'), 132.4 (d, C-17', -21'), 140.2 (s, C-9'), 142.0 (s, C-9), 143.0 (s, C-8'), 143.1 (s, C-8), 150.2 (s, C-19'), 181.7 (s, C-2'), 182.2 (s, C-2).

MS (FAB): [Kat⁺ (C₃₃H₃₅BrN₃⁺)] = 552.3 u; ¹¹BF₄⁻ = 87 u.

m/z (%): pos.: 554 (98) [Kat⁺, ⁸¹Br], 552 (100) [Kat⁺, ⁷⁹Br].

neg.: 728 (5) [Kat⁺ + 2 BF₄⁻, ⁸¹Br, 2 ¹¹B], 726 (5.3) [Kat⁺ + 2 BF₄⁻, ⁷⁹Br, 2 ¹¹B], 725 (2.5) [Kat⁺ + 2 BF₄⁻, ⁷⁹Br, ¹⁰B, ¹¹B], 87 (100) [BF₄⁻, ¹¹B], 86 (25) [BF₄⁻, ¹⁰B].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 260 nm (15 000), 330 (28 200), 476 (45 700).

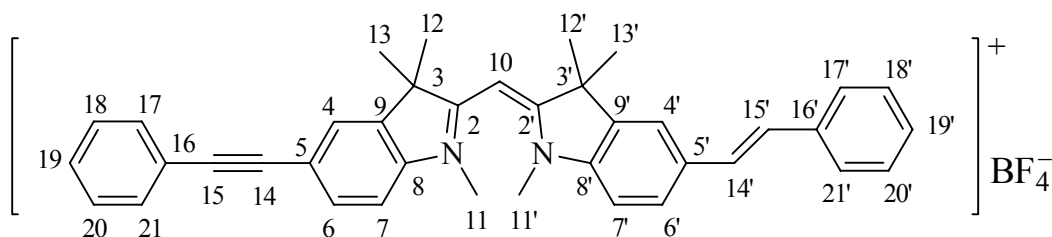
IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3090 cm⁻¹, 3049, 3043, 3041, 3004 (w, C-H, arom.), 2969, 2928, 2909 (w, C-H, aliph.), 2864 (w, C-H, NCH₃), 2197 (w, C≡C), 1606 (m, C≡N), 1558 (vs, C=C, arom./C≡C, methin.), 1525 (m, C=C, arom.), 1467 (m, C-H, aliph.), 1379 (s), 1246 (m), 1194 (m), 1124 (s), 1084 (vs, C-Br), 1064 (m, BF₄⁻), 1039 (m), 816 (m, zwei benachb. arom. C-H), 661 (m), 620 (w).

C₃₃H₃₅BBBrF₄N₃ (640.4): ber. C 61.90 H 5.51 N 6.56

gef. C 61.69 H 5.38 N 6.31

6.4.9.3. (5-Phenylethynyl-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-(5'-phenylethenyl-1',3',3'-trimethyl-indolin-2'-yl)-monomethinium-tetrafluoroborat (78)



Die Reaktionsdurchführung und Aufarbeitung erfolgt in Anlehnung an die **AAV 9**, jedoch mit einem reduzierten Ansatz. Die Reinigung weicht von der **AAV 9** ab. Eine Mischung aus 0.360 g (0.60 mmol) **61**, 0.6 ml (4.3 mmol) wasserfreiem Triethylamin, 26 mg (0.037 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 15 mg (0.08 mmol) CuI und 98 mg (0.96 mmol) Phenylacetylen in 6 ml wasserfreiem DMF wird ca. 10 h bei 60–65 °C unter N₂-Atmosphäre gerührt. Die Reaktionsdauer richtet sich nach der Menge an noch nicht umgesetztem Edukt, die nur noch sehr klein sein darf, um das Produkt überhaupt reinigen zu können. Man fällt mit 60 ml Diethylether. Das gewaschene Rohprodukt wird

säulenchromatographisch an 40 g Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/Ethanol (25/1) vorgereinigt. Die bis zur Trockene eingeeengten und i. Vak. getrockneten Produktfraktionen (153 mg) enthalten neben dem Produkt **78** noch wenig Edukt **61**. Das erhaltene Produktgemisch wird mittels präparativer Schichtchromatographie aufgetrennt (Kieselgel, Dichlormethan/Toluol/Ethanol [5/3/2]). Das mit Dichlormethan/Ethanol (10/1) eluierte und von den Lösungsmitteln befreite orange Produkt wird in ca. 200 ml Dichlormethan aufgenommen, die Lösung mit 50 ml einer wässrigen 15proz. Natriumtetrafluoroboratlösung und zweimal mit 100 ml dest. Wasser geschüttelt. Den vom Dichlormethan befreiten Farbstoff läßt man 3 h i. Vak. trocknen. Nach Heißextraktion mit 10 ml Ethanol und Trocknung i. Vak. (4 d) erhält man 27 mg (7 %) **78** als orangebraunes Pulver vom Schmp. 302–305 °C (Zers.).

¹H-NMR:

δ = 1.62 (s, 6 H, 12-, 13-H), 1.64 (s, 6 H, 12'-, 13'-H), 3.28 (s, 3 H, 11'-H), 3.36 (s, 3 H, 11-H), 5.80 (s, 1 H, 10-H), 7.30–7.32 (m, 1 H, 19'-H), 7.37 ("s", 2 H, 14'-, 15'-H), 7.39–7.46 (m, 5 H, 18-, 20-, 18'-, 20'-, 19-H), 7.51–7.59 (m, 4 H, 7-, 7'-, 17-, 21-H), 7.62–7.64 (m, 2 H, 17'-, 21'-H), 7.68–7.71 (m, 2 H, 6-, 6'-H), 7.88 ("s", 1 H, 4-H), 8.01 ("s", 1 H, 4'-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.4 (q, C-12, -13) und (q, C-12', -13'), 35.7 (q, C-11'), 35.8 (q, C-11), 50.5 (s, C-3'), 50.9 (s, C-3), 79.3 (d, C-10), 89.2 (s, C-14), 89.7 (s, C-15), 112.6 (d, C-7'), 112.9 (d, C-7), 119.1 (s, C-5), 120.1 (d, C-4'), 122.2 (s, C-16), 125.7 (d, C-4), 126.4 (d, C-17', -21'), 127.5 (d, C-6'), 127.7 und 127.8 (d, C-19', -14'), 128.79 und 128.82 (d, C-15', C-18', -20', C-18, -20 und C-19), 131.3 (d, C-17, -21), 132.0 (d, C-6), 135.5 (s, C-5'), 136.9 (s, C-16'), 140.1 (s, C-9), 140.5 (s, C-9'), 142.9 (s, C-8'), 144.0 (s, C-8), 181.2 (s, C-2'), 182.5 (s, C-2).

Die Zuordnung aller ¹³C-Signale erfolgte durch Spektrenvergleich der Verbindungen **59a** und **63a**. Die *kursiv* geschriebenen ¹³C-Verschiebungen konnten nicht genau zugeordnet werden.

MS (FAB): $[\text{Kat}^+ (\text{C}_{39}\text{H}_{37}\text{N}_2^+)] = 533.3 \text{ u.}$

m/z (%): pos.: 533 (100) $[\text{Kat}^+]$, 518 (8) $[\text{Kat}^+ - \text{CH}_3]$, 503 (10) $[\text{Kat}^+ - 2 \text{CH}_3]$.

UV/Vis (CH_2Cl_2):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{max}}) = 230 (26\,100), 284 (\text{sh}, 33\,200), 294 (35\,900), 330 (\text{sh}, 11\,200), 474 (56\,600).$

IR (KBr):

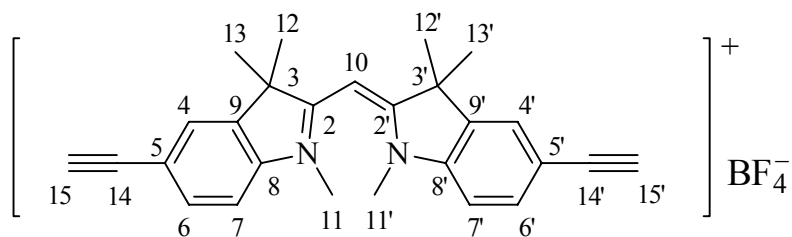
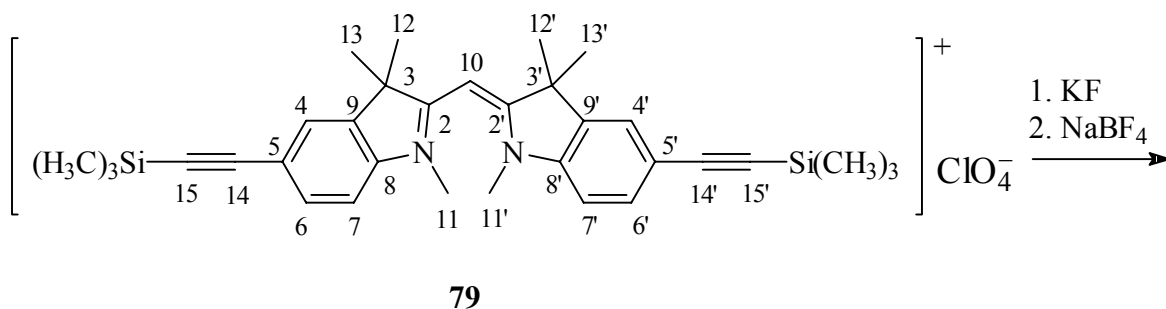
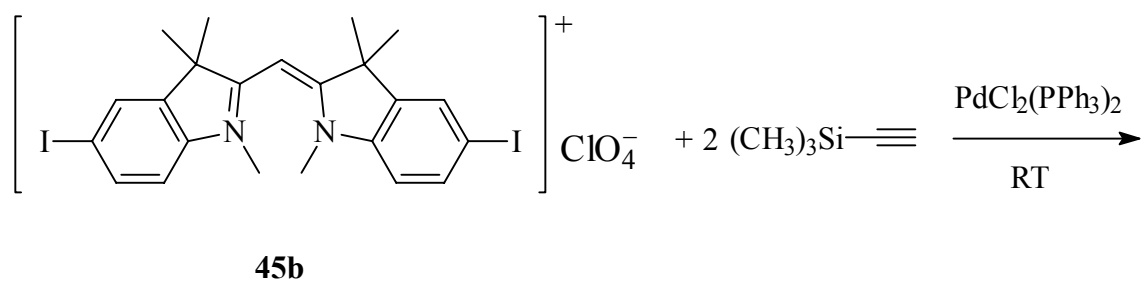
$\tilde{\nu} = 3024 \text{ cm}^{-1}$ (w, C-H, aromat.), 2979, 2930 (w, C-H, aliphat.), 1557 (vs, C=C, aromat./C \equiv C, methin.), 1493 (s), 1468 (s, C-H, aliphat.), 1426 (m), 1388 (s), 1380 (vs), 1338 (m), 1330 (m), 1286 (m), 1274 (m), 1239 (m), 1197 (m), 1133 (m), 1123 (s), 1064, 1055 (s, BF_4^-), 1037 (s), 965 (m), 947 (m), 900, 892 (m, isol. aromat. C-H), 816 (m, zwei benachb. aromat. C-H), 762, 748 (m, fünf benachb. aromat. C-H), 694 (w, fünf benachb. aromat. C-H), 648 (m), 630 (s), 615 (s).

$\text{C}_{39}\text{H}_{37}\text{BF}_4\text{N}_2$ (620.5): ber. C 75.48 H 6.01 N 4.51

gef. C 75.48 H 6.10 N 4.33

6.4.9.4. Kupplung von Indocyaninen mit Trimethylsilylacetylen und 2-Methyl-3-butin-2-ol und Abspaltung der Schutzgruppen

6.4.9.4.1. Bis(5-trimethylsilylethynyl-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-perchlorat (79) und Bis(5-ethynyl-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-tetrafluoroborat (84)



Bis(5-trimethylsilylethynyl-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-perchlorat (79)

Die Reaktionsdurchführung, Reinigung und Aufarbeitung erfolgen in Anlehnung an **AAV 9**. Die Dichlormethanolösung wird zweimal mit 75 ml 15proz. wässriger Natriumperchloratlösung anstatt mit Natriumtetrafluoroboratlösung geschüttelt. Eine Mischung aus 1.024 g (1.50 mmol) **45b**, 1.5 ml (10.7 mmol) wasserfreiem Triethylamin, 66 mg (0.094 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 39 mg (0.20 mmol) CuI und 475 mg (4.8 mmol) Trimethylsilylacetylen in 15 ml wasserfreiem DMF wird 8 h bei Raumtemp. unter N₂-Atmosphäre gerührt. Man fällt mit 50 ml Wasser. Das mit nur 20 ml Diethylether gewaschene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 90 g Kieselgel (Essigsäureethylester) gereinigt und die Produktfraktionen nach der **AAV 9** weiter aufgearbeitet. Durch Heißextraktion mit 40 ml Diethylether und Trocknen i. Vak. (3 d) erhält man 493 mg (53 %) **79** als hellgelbes Pulver vom Schmp. 297–298 °C (expl. Zers.).

¹H-NMR:

δ = 0.25 (s, 18 H, Si(CH₃)₃), 1.58 (s, 12 H, 12-, 12', 13-, 13'-H), 3.28 (s, 6 H, 11-, 11'-H), 5.78 (s, 1 H, 10-H), 7.50 (d, ³J_{7,6} = 8.3 Hz, 2 H, 7-, 7'-H), 7.59 (dd, ³J_{6,7} = 8.3, ⁴J_{6,4} = 1.5 Hz, 2 H, 6-, 6'-H), 7.80 (d, ⁴J_{4,6} = 1.5 Hz, 2 H, 4-, 4'-H).

¹³C-NMR:

δ = -0.1 (q, Si(CH₃)₃), 26.1 (q, C-12, -12', -13, -13'), 35.8 (q, C-11, -11'), 50.8 (s, C-3, -3'), 79.5 (d, C-10), 94.8 (s, C-14, -14'), 104.8 (s, C-15, -15'), 112.8 (d, C-7, -7'), 119.4 (s, C-5, -5'), 126.0 (d, C-4, -4'), 132.3 (d, C-6, -6'), 140.2 (s, C-9, -9'), 143.9 (s, C-8, -8'), 182.4 (s, C-2, -2').

MS (FAB): [Kat⁺ (C₃₃H₄₃N₂Si₂⁺)] = 523.3 u; ClO₄⁻ = 99 u.

m/z (%): pos.: 523 (100) [Kat⁺], 493 (18) [Kat⁺ - 2 CH₃].

neg.: 101 (34) [ClO₄⁻, ³⁷Cl], 99 (100) [ClO₄⁻, ³⁵Cl].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 246 nm (17 600), 266 (29 600), 300 (3 200), 460 (51 600).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2968 cm⁻¹ (m, C-H, aliphat.), 2931 (w, C-H, aliphat.), 2899, 2883 (w, C-H, SiCH₃), 2876, 2873 (w, C-H, NCH₃), 2158 (m, C≡C), 1618 (m, C≡N), 1602 (m, C=C, aromat.), 1567 (vs, C=C, aromat./C≡C, methin.), 1469 (s, C-H, aliphat.), 1425 (m), 1382 (s), 1333 (m), 1273 (m), 1250 (m), 1124 (s), 1088 (s), 904 (s), 872 (s), 843 (s), 821 (m), 790 (m), 762 (m), 732 (m), 674 (m), 638 (m), 623 (m).

C₃₃H₄₃ClN₂O₄Si₂ (623.3): ber. C 63.59 H 6.95 N 4.49

gef. C 63.74 H 7.05 N 4.35

Bis(5-ethinyl-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-tetrafluoroborat (84**)**

Die Abspaltung der TMS-Schutzgruppe erfolgt in Anlehnung an SOLOOKI et al.^[123] zur Synthese von 3-Ethinylthiophen.

Zu einer Suspension von 0.623 g (1.00 mmol) **79** in 40 ml Methanol gibt man soviel Acetonitril (15–20 ml), bis eine gelbe Lösung entsteht und versetzt diese unter Rühren mit einer Lösung von 0.128 g (2.25 mmol) Kaliumfluorid in 2 ml Wasser. Die Mischung wird 3–5 h bei Raumtemp. gerührt, bis kein Edukt mehr vorliegt (R_f von **79** = 0.79, R_f von **84** = 0.44; Laufmittel Toluol/Ethanol [3/2]), filtriert, fällt das Produkt mit 70 ml einer 15proz. Natriumtetrafluoroboratlösung aus dem Filtrat, filtriert den Farbstoff ab und wäscht mit 10 ml Wasser. Das Filterprodukt wird in Dichlormethan aufgenommen je zweimal mit 75 ml 15proz. wässriger Natriumtetrafluoroboratlösung und 100 ml dest. Wasser geschüttelt. Den vom Dichlormethan befreiten Farbstoff läßt man 3 h i. Vak. trocknen. Durch zweimalige Heißextraktion mit je 30 ml Ethanol und Trocknen i. Vak. (3 d) erhält man 252 mg (54 %) **84** als hellgelbes Pulver vom Schmp. 286–288 °C (Zers.).

$\delta =$ 1.59 (s, 12 H, 12-, 12'-, 13-, 13'-H), 3.28 (s, 6 H, 11-, 11'-H), 4.27 (s, 2 H, 15-, 15'-H), 5.79 (s, 1 H, 10-H), 7.51 (d, $^3J_{7,6} = 8.3$ Hz, 2 H, 7-, 7'-H), 7.61 (dd, $^3J_{6,7} = 8.3$, $^4J_{6,4} = 1.5$ Hz, 2 H, 6-, 6'-H), 7.81 (d, $^4J_{4,6} = 1.5$ Hz, 2 H, 4-, 4'-H).

$\delta =$ 26.1 (q, C-12, -12', -13, -13'), 35.8 (q, C-11, -11'), 50.7 (s, C-3, -3'), 79.4 (d, C-10), 81.3 (d, C-15, -15'), 83.2 (s, C-14, -14'), 112.8 (d, C-7, -7'), 119.0 (s, C-5, -5'), 126.1 (d, C-4, -4'), 132.3 (d, C-6, -6'), 140.2 (s, C-9, -9'), 143.9 (s, C-8, -8'), 182.5 (s, C-2, -2').

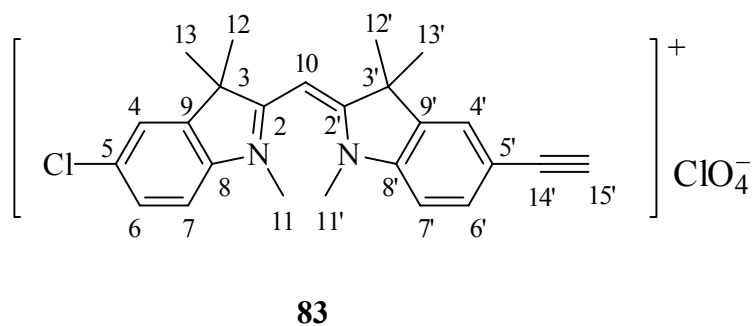
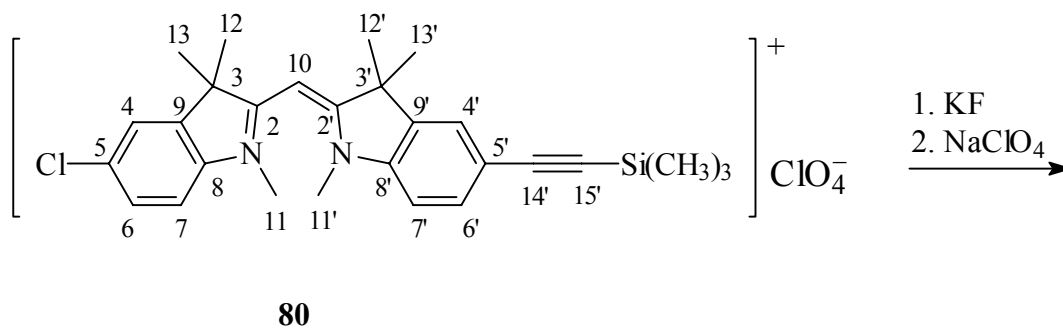
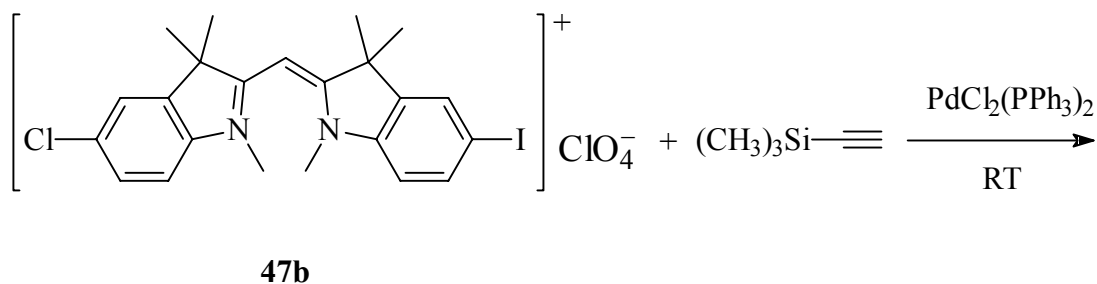
m/z (%): pos.: 379 (100) [Kat⁺], 364 (9) [Kat⁺ - CH₃], 349 (13) [Kat⁺ - 2 CH₃].

$$\lambda_{\max}(\epsilon_{\max}) = 258 \text{ nm (21 300)}, 270 \text{ (sh, 15 000)}, 300 \text{ (3 000)}, 452 \text{ (47 300)}.$$

$\tilde{\nu} = 3252 \text{ cm}^{-1}$ (m, C-H, C \equiv C-H), 3120, 3087, 3043, 3040 (w, C-H, arom.), 2099 (w, C \equiv C), 1561 (vs, C=C, arom./C \equiv C, methin.), 1471 (m, C-H, aliph.), 1379 (s), 1123 (s), 1098 (m), 1084 (m), 1058 (s, BF $_4^-$), 1042 (m), 823 (m, zwei benachb. arom. C-H), 670 (m).

[illegible]

6.4.9.4.2. (5-Chlor-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-(5'-trimethylsilylethynyl-1',3',3'-trimethylindolin-2'-yl)-monomethinium-perchlorat (80) und (5-Chlor-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-(5'-ethynyl-1',3',3'-trimethyl-indolin-2'-yl)-monomethinium-perchlorat (83)



(5-Chlor-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-(5'-trimethylsilylethynyl-1',3',3'-trimethyl-indolin-2'-yl)-monomethinium-perchlorat (80)

Die Reaktionsdurchführung, Reinigung und Aufarbeitung erfolgen in Anlehnung an **AAV 9**. Die Dichlormethanolösung wird zweimal mit 75 ml 15proz. wässriger Natriumperchloratlösung anstatt mit Natriumtetrafluoroboratlösung geschüttelt. Eine Mischung aus 0.887 g (1.50 mmol) **47b**, 0.75 ml (5.4 mmol) wasserfreiem Triethylamin, 44 mg (0.06 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 26 mg (0.14 mmol) CuI und 238 mg (2.4 mmol) Trimethylsilylacetylen in 15 ml wasserfreiem DMF wird 6 h bei Raumtemp. unter N₂-Atmosphäre gerührt. Man fällt mit 50 ml Wasser. Das mit nur 20 ml Diethylether gewaschene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 70 g Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Essigsäureethylester/Ethanol (30/1) gereinigt und die Produktfraktionen nach der **AAV 9** weiter aufgearbeitet. Durch Heißextraktion mit 30 ml Methanol und Trocknen i. Vak. (3 d) erhält man 421 mg (50 %) **80** als gelbes Pulver vom Schmp. 228–230 °C (Zers.).

¹H-NMR:

δ = 0.25 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 1.58 (s, 6 H, 12', 13'-H), 1.59 (s, 6 H, 12-, 13-H), 3.26 (s, 3 H, 11'-H), 3.29 (s, 3 H, 11-H), 5.76 (s, 1 H, 10-H), 7.49 (d, ³J_{7',6'} = 8.3 Hz, 1 H, 7'-H), 7.52–7.60 (m, 3 H, 6-, 6', 7-H), 7.80 (d, ⁴J_{4',6'} = 1.5 Hz, 1 H, 4'-H), 7.83 (d, ⁴J_{4,6} = 1.9 Hz, 1 H, 4-H).

¹³C-NMR:

δ = -0.1 (q, Si(CH₃)₃), 26.0 (q, C-12, -13), 26.1 (q, C-12', -13'), 35.7 (q, C-11'), 35.9 (q, C-11), 50.6 (s, C-3'), 51.0 (s, C-3), 79.2 (d, C-10), 94.7 (s, C-14'), 104.9 (s, C-15'), 112.7 (d, C-7'), 114.1 (d, C-7), 119.1 (s, C-5'), 123.2 (d, C-4), 126.0 (d, C-4'), 128.3 (d, C-6), 130.5 (s, C-5), 132.3 (d, C-6'), 140.1 (s, C-9'), 141.8 (s, C-9), 142.5 (s, C-8), 144.0 (s, C-8'), 182.1 (s, C-2'), 182.4 (s, C-2).

MS (FAB): [Kat⁺ (C₂₈H₃₄ClN₂Si⁺)] = 461.3 u.

m/z (%): pos.: 463 (44) [Kat⁺, ³⁷Cl], 461 (100) [Kat⁺, ³⁵Cl], 431 (21) [Kat⁺ - 2 CH₃, ³⁵Cl].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 250 nm (15 400), 270 (13 700), 302 (3 200), 452 (46 200).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2967 cm⁻¹ (m, C-H, aliphat.), 2931 (w, C-H, aliphat.), 2901 (w, C-H, SiCH₃), 2873 (w, C-H, NCH₃), 2157 (w, C≡C), 1652 (w), 1618 (m, C≡N), 1598 (m, C=C, aromat.), 1558 (vs, C=C, aromat./C≡C, methin.), 1509 (w), 1466 (s, C-H, aliphat.), 1422 (m), 1380 (s), 1333 (w), 1276 (w), 1268 (w), 1251 (m), 1194 (w), 1124 (s), 1093 (vs, C-Cl), 897 (m, isol. aromat. C-H), 874 (w, isol. aromat. C-H), 847 (m), 830 (m, zwei benachb. aromat. C-H), 815 (m, zwei benachb. aromat. C-H), 764 (w), 727 (w), 649 (m), 636 (m), 622 (m).

C₂₈H₃₄Cl₂N₂O₄Si (561.6): ber. C 59.89 H 6.10 N 4.99

gef. C 59.61 H 6.11 N 4.89

(5-Chlor-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-(5'-ethinyl-1',3',3'-trimethylindolin-2'-yl)-monomethinium-perchlorat (83)

Die Abspaltung der TMS-Gruppe erfolgt analog zu dem für **84** beschriebenen Verfahren. Eine Lösung von 0.562 g (1.00 mmol) **80** in 40 ml Methanol und 15 ml Acetonitril wird unter Rühren mit einer Lösung von 0.067 g (1.15 mmol) Kaliumfluorid in 2 ml Wasser versetzt. Man fällt hier durch 15proz. Natriumtetrafluoroboratlösung. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 20 g Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/Ethanol (50/1) gereinigt. Der nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel erhaltene und i. Vak. getrocknete Feststoff wird in Dichlormethan aufgenommen und nacheinander je zweimal mit 50 ml 15proz. wässriger Natriumperchloratlösung und 100 ml dest. Wasser geschüttelt. Den vom Dichlormethan befreiten Farbstoff läßt man 3 h i. Vak. trocknen. Durch Heißextraktion mit 30 ml Methanol und Trocknen i. Vak. (3d) erhält man 214 mg (44 %) **83** als gelbes Pulver vom Schmp. 275–276 °C (expl. Zers.).

¹H-NMR:

δ = 1.58 (s, 6 H, 12'-, 13'-H), 1.59 (s, 6 H, 12-, 13-H), 3.27 (s, 3 H, 11'-H), 3.28 (s, 3 H, 11-H), 4.29 (s, 1 H, 15'-H), 5.77 (s, 1 H, 10-H), 7.50 (d, $^3J_{7',6'} = 8.3$ Hz, 1 H, 7'-H), 7.52–7.58 (m, 2 H, 6-, 7-H), 7.61 (dd, $^3J_{6',7'} = 8.3$, $^4J_{6',4'} = 1.3$ Hz, 1 H, 6'-H), 7.80 (d, $^4J_{4',6'} = 1.3$ Hz, 1 H, 4'-H), 7.83 (d, $^4J_{4,6} = 1.9$ Hz, 1 H, 4-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.0 (q, C-12, -13, 1.59^{CHC}), 26.2 (q, C-12', -13', 1.58^{CHC}), 35.7 (q, C-11', 3.27^{CHC}), 35.9 (q, C-11, 3.28^{CHC}), 50.6 (s, C-3', 1.58^{COL}), 51.0 (s, C-3, 1.59^{COL}), 79.2 (d, C-10, 5.77^{CHC}), 81.3 (d, C-15'), 83.2 (s, C-14', 7.80^{COL}), 112.7 (d, C-7', 7.50^{CHC}), 114.1 (d, C-7, 7.53^{CHC}), 118.9 (s, C-5', 7.50^{COL}), 123.2 (d, C-4, 7.83^{CHC}), 126.1 (d, C-4', 7.80^{CHC}, 7.61^{COL}), 128.3 (d, C-6, 7.56^{CHC}), 130.4 (s, C-5, 7.53^{COL}), 132.3 (d, C-6', 7.61^{CHC}, 7.80^{COL}), 140.1 (s, C-9', [1.58, 7.50]^{COL}), 141.8 (s, C-9, 1.59^{COL}), 142.6 (s, C-8, [7.56, 7.83]^{COL}), 144.0 (s, C-8', [7.61, 7.80]^{COL}), 182.2 (s, C-2', [1.58, 3.27]^{COL}), 182.4 (s, C-2, [1.59, 3.28]^{COL}).

MS (FAB): [Kat⁺ (C₂₅H₂₆ClN₂⁺)] = 389.2 u.

m/z (%): pos.: 391 (36) [Kat⁺, ³⁷Cl], 389 (100) [Kat⁺, ³⁵Cl], 374 (6) [Kat⁺ - CH₃, ³⁵Cl], 359 (10) [Kat⁺ - 2 CH₃, ³⁵Cl].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 248 nm (13 800), 262 (12 500), 300 (2 900), 308 (2 800), 448 (44 800).

(MeOH):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 248 nm (14 300), 256 (sh, 12 700), 262 (sh, 12 100), 298 (3 300), 442 (45 900).

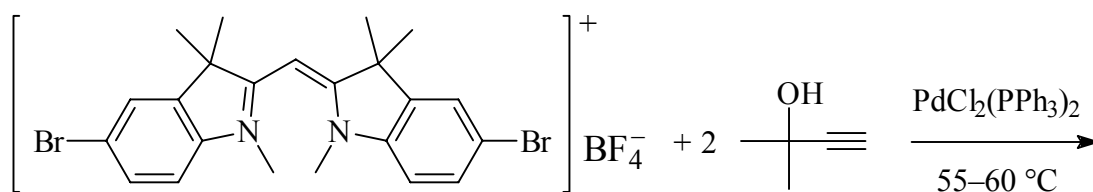
IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3267 cm⁻¹ (w), 3237 (m, C-H, C≡C-H), 2968, 2927 (w, C-H, aliph.), 2872, 2858 (w, C-H, NCH₃), 1618 (w, C≡N), 1557 (vs, C=C, aromat./C≡C, methin.), 1499 (w), 1470 (s, C-H, aliph.), 1422 (m), 1385 (s), 1365(s), 1333 (m), 1281 (w), 1270 (w), 1253 (m), 1188 (m), 1128 (m), 1091 (vs, C-Cl), 1020 (w), 940 (w), 889 (w, isol.

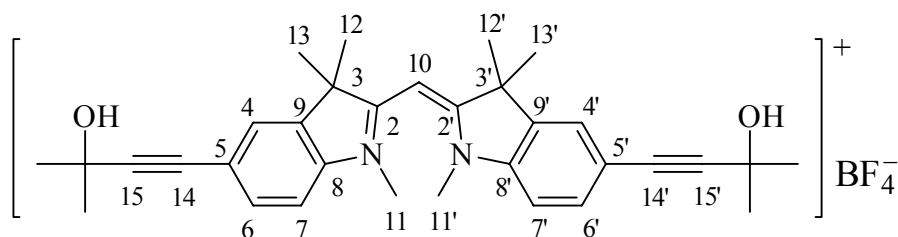
aromat. C-H), 822 (m, zwei benachb. aromat. C-H), 815 (m, zwei benachb. aromat. C-H), 766 (m), 645 (s), 623 (m).

$C_{25}H_{26}Cl_2N_2O_4$ (489.4): ber. C 61.36 H 5.36 N 5.72
gef. C 61.41 H 5.41 N 5.58

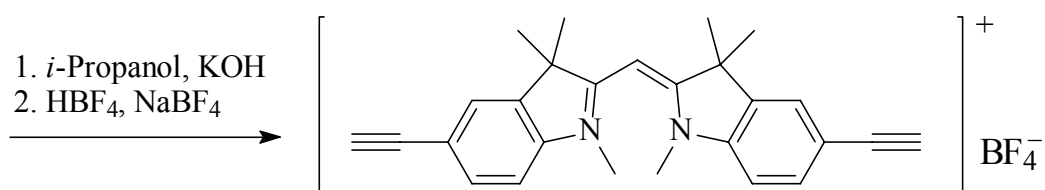
**6.4.9.4.3. Bis(5-(3-methyl-3-ol-butinyl)-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethini-um-tetrafluoroborat (81)
und Abspaltung der Schutzgruppe zum Bis-Ethin-Indocyanin (84)**



43



81



84

Butinolkupplung:

Die Reaktionsdurchführung, Reinigung und Aufarbeitung erfolgen in Anlehnung an **AAV 9**. Eine Mischung aus 0.864 g (1.50 mmol) **43**, 1.5 ml (10.7 mmol) wasserfreiem Triethylamin, 66 mg (0.094 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 39 mg (0.20 mmol) CuI und 461 mg (4.8 mmol) 2-Methyl-3-butin-2-ol in 15 ml wasserfreiem DMF wird 10 h bei 55–60 °C unter N₂-Atmosphäre gerührt. Man fällt mit 150 ml Diethylether. Das mit nur 20 ml Diethylether gewaschene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 50 g Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/Ethanol (15/1) gereinigt und die Produktfraktionen nach der **AAV 9** weiter aufgearbeitet. Durch Umkristallisation aus Methanol und Trocknen i. Vak. (3 d) erhält man 527 mg (60 %) **81** als grobe gelbe Kristalle vom Schmp. 245–249 °C (Zers.).

¹H-NMR:

δ = 1.49 (s, 12 H, C(CH₃)₂OH), 1.58 (s, 12 H, 12-, 12'-, 13-, 13'-H), 3.28 (s, 6 H, 11-, 11'-H), 5.49 (s, 2 H, C(CH₃)₂OH), 5.77 (s, 1 H, 10-H), 7.47–7.52 (m, 4 H, 6-, 6', 7-, 7'-H), 7.70 ("s", 2 H, 4-, 4'-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.1 (q, C-12, -12', -13, -13'), 31.6 (q, C(CH₃)₂OH), 35.7 (q, C-11, -11'), 50.7 (s, C-3, -3'), 63.7 (s, C(CH₃)₂OH), 79.3 (d, C-10), 80.1 (s, C-14, -14'), 96.7 (s, C-15, -15'), 112.8 (d, C-7, -7'), 119.9 (s, C-5, -5'), 125.6 (d, C-4, -4'), 131.7 (d, C-6, -6'), 140.1 (s, C-9, -9'), 143.4 (s, C-8, -8'), 182.2 (s, C-2, -2').

MS (FAB): [Kat⁺ (C₃₃H₃₉N₂O₂⁺)] = 495.3 u.

m/z (%): pos.: 495 (100) [Kat⁺], 480 (12) [Kat⁺ - CH₃], 465 (18) [Kat⁺ - 2 CH₃].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ_{max} (ϵ_{max}) = 240 nm (13 600), 260 (21 300), 272 (sh, 14 400), 314 (2 200), 458 (41 100), 474 (sh, 36 500).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3522 cm⁻¹ (m, O-H), 3049 (w, C-H, arom.), 2979, 2973 (m, C-H, aliph.), 2930 (w, C-H, aliph.), 2873 (w, C-H, NCH₃), 1548 (vs, C=C, arom./C \equiv C, methin.), 1476 (s, C-H, aliph.), 1439 (m), 1425 (w), 1380 (vs), 1331 (w), 1277 (m), 1173 (m), 1126 (m), 1082 (m), 1069 (s, BF₄⁻), 1039 (m), 1006 (w), 970 (w), 919 (m), 824 (m, zwei benachb. arom. C-H), 782 (w), 666 (m), 622 (m).

C₃₃H₃₉BF₄N₂O₂ (582.5): ber. C 68.05 H 6.75 N 4.81

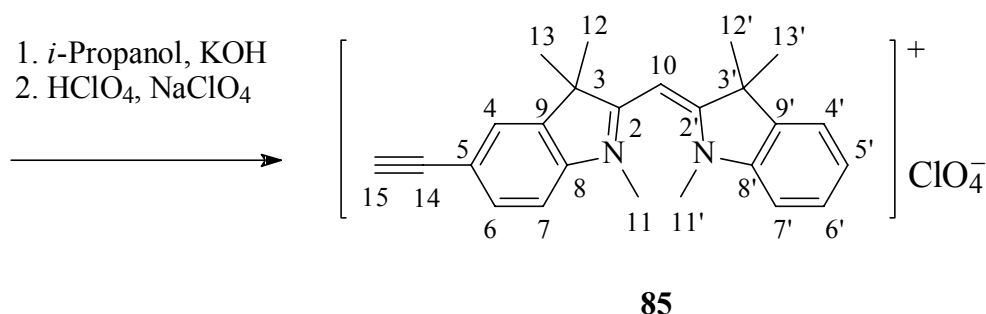
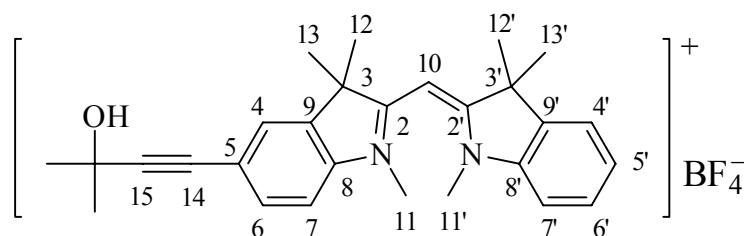
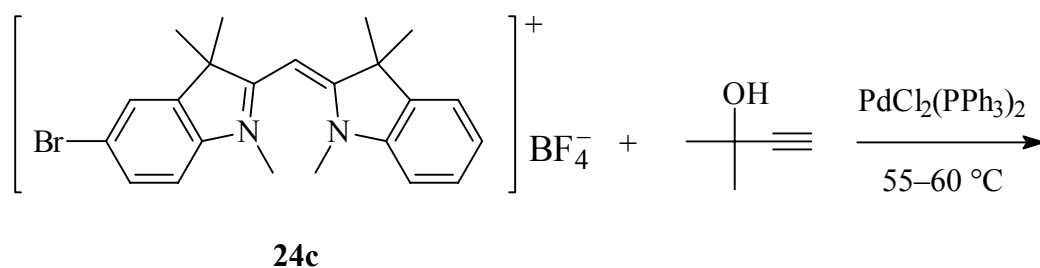
gef. C 68.19 H 6.73 N 4.74

Abspaltung der Schutzgruppe zum 84:

Die Abspaltung der Schutzgruppe erfolgt in Anlehnung an MELISSARIS und LITT^[122].

Eine Suspension von 0.291 g (0.5 mmol) **81** und 1.12 g (2.0 mmol) KOH in 15 ml *i*-Propanol wird 5 h unter Rückfluß erhitzt. Schon nach kurzer Zeit ist die Cyaninfarbe verschwunden und die Reaktionslösung erscheint klar und bräunlich. Man beendet die Reaktion, indem man 10 ml Wasser und soviel 5proz. wässrige HBF₄-Lösung unter kräftigem Rühren in die auf Raumtemp. abgekühlte Reaktionslösung tropft, bis diese sauer reagiert. Es wird 12 h lang gerührt. Zur Vollständigen der Ausfällung setzt man noch ca. 5–10 ml einer gesättigten wässrigen Natriumtetrafluoroboratlösung zu. Das abfiltrierte Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 20 g Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/Ethanol (25/1) gereinigt. Der nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel erhaltene und i. Vak. getrocknete gelbe Feststoff wird in Dichlormethan aufgenommen und nacheinander je zweimal mit 50 ml 15proz. wässriger Natriumtetrafluoroboratlösung und 100 ml dest. Wasser geschüttelt. Den vom Dichlormethan befreiten Farbstoff läßt man 3 h i. Vak. trocknen. Durch Heißextraktion mit 10 ml Ethanol und anschließendem Trocknen i. Vak. erhält man 74 mg (32 %) der Ethinverbindung **84**. Die Struktur wird ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

6.4.9.4.4. (5-[3-Methyl-3-ol-butynyl]-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-(1',3',3'-trimethylindolin-2'-yl)-monomethinium-tetrafluoroborat (82) und (5-Ethynyl-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-(1',3',3'-trimethylindolin-2'-yl)-monomethinium-perchlorat (85)



(5-[3-Methyl-3-ol-butynyl]-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-(1',3',3'-trimethylindolin-2'-yl)-monomethinium-tetrafluoroborat (82)

Die Reaktionsdurchführung, Reinigung und Aufarbeitung erfolgen mit einem größeren Ansatz in Anlehnung an **AAV 9**. Eine Mischung aus 1.989 g (4.00 mmol) **24c**, 2.0 ml (14.3 mmol) wasserfreiem Triethylamin, 88 mg (0.125 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 52 mg (0.27 mmol) CuI und 615 mg (6.4 mmol) 2-Methyl-3-buten-2-ol in 40 ml wasserfreiem DMF wird 7 h bei 55–60 °C unter N₂-Atmosphäre gerührt. Man fällt mit 250 ml 8proz. wässriger Natriumtetrafluoroboratlösung. Das mit nur 20 ml Wasser

und 30 ml Diethylether gewaschene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 80 g Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/Ethanol (50/1) gereinigt und die Produktfraktionen nach der **AAV 9** weiter aufgearbeitet. Durch Kristallisation nach der Gasdiffusionsmethode^[113] (20 ml Ethanol und Diethylether) und Trocknen i. Vak. (1 d) erhält man 1.41 g (70 %) **82** als gelb-braunen Feststoff vom Schmp. 211–213 °C.

¹H-NMR:

δ = 1.49 (s, 6 H, C(CH₃)₂OH), 1.59 (s, 12 H, 12-, 12'-, 13-, 13'-H), 3.24 (s, 3 H, 11-H), 3.33 (s, 3 H, 11'-H), 5.48 (s, 1 H, C(CH₃)₂OH), 5.76 (s, 1 H, 10-H), 7.37–7.40 (m, 1 H, 5'-H), 7.44–7.55 (m, 4 H, 6-, 6'-, 7-, 7'-H), 7.66–7.69 (m, 2H, 4-, 4'-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.1 (q, C-12, -13), 26.3 (q, C-12', -13'), 31.6 (q, C(CH₃)₂OH), 35.6 (q, C-11'), 35.7 (q, C-11), 50.4 (s, C-3'), 50.9 (s, C-3), 63.7 (s, C(CH₃)₂OH), 78.9 (d, C-10), 80.1 (s, C-14), 96.5 (s, C-15), 112.5 (d, C-7'), 112.7 (d, C-7), 119.6 (s, C-5), 122.8 (d, C-4'), 125.6 (d, C-4), 126.1 (d, C-5'), 128.5 (d, C-6'), 131.7 (d, C-6), 139.8 (s, C-9'), 139.9 (s, C-9), 143.5 (s, C-8 und s, C-8'), 181.4 (s, C-2), 182.8 (s, C-2').

MS (FAB): [Kat⁺ (C₂₈H₃₃N₂O⁺)] = 413.2 u; ¹¹BF₄[−] = 87 u.

m/z (%): pos.: 913 (0.5) [2 Kat⁺ + BF₄[−], ¹¹B], 413 (100) [Kat⁺], 398 (12) [Kat⁺ - CH₃], 383 (20) [Kat⁺ - 2 CH₃].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 242 nm (sh, 11 800), 266 (14 000), 302 (2 700), 448 (42 900).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3510 cm^{−1} (w, O-H), 3057 (vw, C-H, arom.), 2978, 2975 (w, C-H, aliph.), 2931 (w, C-H, aliph.), 2870 (w, C-H, NCH₃), 1735 (vw), 1668 (vw), 1620 (w, C≡N), 1558 (vs, C=C, arom./C≡C, methin.), 1509 (w), 1502 (w), 1483 (m), 1464 (s, C-H, aliph.), 1430 (w), 1380 (vs), 1355 (m), 1342 (m), 1330 (m), 1280 (m), 1255 (w), 1178 (m), 1126 (s), 1071 (s, BF₄[−]), 1039 (s), 1021 (m), 971 (m), 949 (w), 933 (w),

921 (m), 821 (m, zwei benachb. aromat. C-H), 765 (m), 761 (m), 751 (m), 662 (m), 621 (w).

C₂₈H₃₃BF₄N₂O (500.4): ber. C 67.21 H 6.65 N 5.60
 gef. C 67.16 H 6.66 N 5.36

(5-Ethynyl-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-(1',3',3'-trimethyl-indolin-2'-yl)-monomethinium-perchlorat (85)

Die Abspaltung der Schutzgruppe erfolgt in Anlehnung an MELISSARIS und LITT^[122].

Eine Suspension von 0.500 g (1.00 mmol) **82** und 1.40 g (2.5 mmol) KOH in 20 ml *i*-Propanol wird 5 h unter Rückfluß erhitzt. Man beendet die Reaktion, indem man 10 ml Wasser und soviel 5proz. wässrige HClO₄-Lösung unter kräftigem Rühren in die auf Raumtemp. abgekühlte Reaktionslösung tropft, bis diese sauer reagiert. Es wird 12 h lang gerührt. Zur Vervollständigung der Ausfällung setzt man noch ca. 10 ml einer gesättigten wässrigen Natriumperchloratlösung zu. Das abfiltrierte Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 20 g Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/Ethanol (50/1) gereinigt. Der nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel gewonnene und i. Vak. getrocknete gelbe Feststoff wird in Dichlormethan aufgenommen und nacheinander je zweimal mit 50 ml 15proz. wässriger Natriumperchloratlösung und 100 ml dest. Wasser geschüttelt. Den vom Dichlormethan befreiten Farbstoff läßt man 3 h i. Vak. trocknen, löst ihn in wenig Ethanol (ca. 15 ml) und läßt dieses dann langsam bis auf einige Milliliter abdampfen. Nach dem Abfiltrieren und dem Trocknen i. Vak. (2 d) erhält man 161 mg (35 %) **85** als gelbe Kristalle vom Schmp. 261–264 °C (Zers.).

¹H-NMR:

δ = 1.59 (s, 12 H, 12-, 12'-, 13-, 13'-H), 3.24 (s, 3 H, 11-H), 3.34 (s, 3 H, 11'-H), 4.27 (s, 15-H), 5.78 (s, 1 H, 10-H), 7.37–7.41 (m, 1 H, 5'-H), 7.47 (d, ³J_{7,6} = 8.3 Hz, 1 H, 7-H), 7.49–7.53 (m, 1 H, 6'-H), 7.55 ("d", 1 H, 7'-H), 7.60 (dd, ³J_{6,7} = 8.3, ⁴J_{6,4} = 1.5 Hz, 1 H, 6-H), 7.67 ("d", 1 H, 4'-H), 7.79 (d, ⁴J_{4,6} = 1.5 Hz, 1 H, 4-H).

^{13}C -NMR:

δ = 26.1 (q, C-12, -13), 26.4 (q, C-12', -13'), 35.6 (q, C-11'), 35.7 (q, C-11), 50.4 (s, C-3'), 51.0 (s, C-3), 79.0 (d, C-10), 81.0 (d, C-15), 83.3 (s, C-14), 112.5 (d, C-7'), 112.8 (d, C-7), 118.6 (s, C-5), 122.8 (d, C-4'), 126.0 (d, C-4), 126.2 (d, C-5'), 128.5 (d, C-6'), 132.3 (d, C-6), 139.8 (s, C-9'), 139.9 (s, C-9), 143.5 (s, C-8'), 144.2 (s, C-8), 181.4 (s, C-2), 183.0 (s, C-2').

MS (FAB): $[\text{Kat}^+ (\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{N}_2^+)] = 355.2 \text{ u}$; $\text{ClO}_4^- = 99 \text{ u}$.

m/z (%): pos.: 809 (2) $[2 \text{ Kat}^+ + \text{ClO}_4^-, {}^{35}\text{Cl}]$, 355 (100) $[\text{Kat}^+]$.

neg.: 555 (24) $[\text{Kat}^+ + 2 \text{ ClO}_4^-, {}^{35}\text{Cl}, {}^{37}\text{Cl}]$, 553 (36) $[\text{Kat}^+ + 2 \text{ ClO}_4^-, 2 {}^{35}\text{Cl}]$, 101 (34) $[\text{ClO}_4^-, {}^{37}\text{Cl}]$, 99 (100) $[\text{ClO}_4^-, {}^{35}\text{Cl}]$.

UV/Vis (CH_2Cl_2):

λ_{max} (ϵ_{max}) = 244 nm (10 200), 264 (12 800), 300 (2 900), 444 (42 900).

IR (KBr):

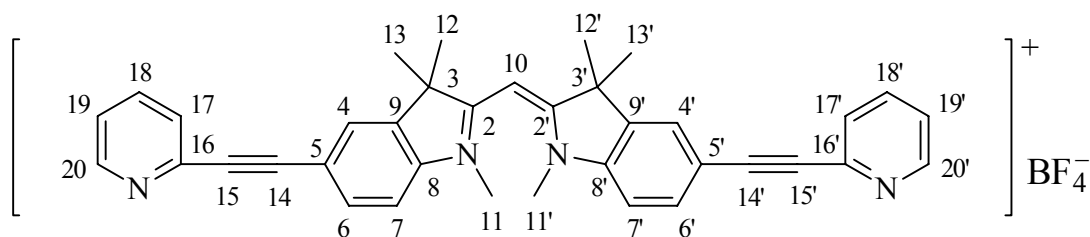
$\tilde{\nu}$ = 3434 cm^{-1} (vw), 3423 (vw), 3241 (m, C-H, $\text{C}\equiv\text{C}$ -H), 2972, 2965, 2952, 2927 (w, C-H, aliph.), 2873 (w, C-H, NCH_3), 1601 (m), 1557 (vs, $\text{C}=\text{C}$, aromat./ $\text{C}\equiv\text{C}$, methin.), 1509 (m), 1500 (m), 1481 (m), 1465 (s, C-H, aliph.), 1383 (vs), 1330 (m), 1271 (m), 1255 (w), 1122 (s), 1088 (vs), 1018 (m), 935 (m), 889 (m), 796 (m), 767 (m), 755 (m), 746 (m), 673 (s), 657 (m), 622 (m).

$\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{ClN}_2\text{O}_4$ (455.0): ber. C 66.00 H 5.98 N 6.16

gef. C 65.92 H 6.05 N 6.00

6.4.9.5. Heteroarylethynyl-Indocyanine (70), (71)

Bis(5-[2-pyridylethynyl]-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-tetrafluoroborat (70)



Die Reaktionsdurchführung, Reinigung und Aufarbeitung erfolgen nach der **AAV 9**. Eine Mischung aus 1.005 g (1.50 mmol) **45a**, 1.5 ml (10.7 mmol) wasserfreiem Triethylamin, 66 mg (0.094 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 39 mg (0.20 mmol) CuI und 494 mg (4.8 mmol) 2-Ethynylpyridin **62h** in 15 ml wasserfreiem DMF wird 7 h bei Raumtemp. unter N₂-Atmosphäre gerührt. Man fällt mit 130 ml Diethylether. Das gewaschene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 50 g Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/Ethanol/Aceton (20/1/1) gereinigt und die Produktfraktionen nach der **AAV 9** weiter aufgearbeitet. Durch Kristallisation nach der Gasdiffusionsmethode^[113] (40 ml Aceton und *n*-Pentan) und Trocknen i. Vak. (5 d) erhält man 427 mg (46 %) **70** als orange Kristalle vom Schmp. 257–260 °C (Zers.).

¹H-NMR:

δ = 1.63 (s, 12 H, 12-, 12'-, 13-, 13'-H), 3.34 (s, 6 H, 11-, 11'-H), 5.84 (s, 1 H, 10-H), 7.42–7.46 (m, 2 H, 19-, 19'-H), 7.60 (d, $^3J_{7,6}$ = 8.3 Hz, 2 H, 7-, 7'-H), 7.66–7.68 (m, 2 H, 17-, 17'-H), 7.76 (dd, $^3J_{6,7}$ = 8.3, $^4J_{6,4}$ = 1.5 Hz, 2 H, 6-, 6'-H), 7.86–7.91 (m, 2 H, 18-, 18'-H), 7.96 (d, $^4J_{4,6}$ = 1.5 Hz, 2 H, 4-, 4'-H), 8.63–8.64 (m, 2 H, 20-, 20'-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.1 (q, C-12, -12', -13, -13'), 35.9 (q, C-11, -11'), 50.8 (s, C-3, -3'), 79.7 (d, C-10, 5.84^{CHC}), 88.2 (s, C-14, -14', [7.76, 7.96]^{COL}), 89.6 (s, C-15, -15'), 113.1 (d, C-7, -7', 7.60^{CHC}), 118.6 (s, C-5, -5', 7.60^{COL}), 123.6 (d, C-19, -19', 7.44^{CHC}), 126.1 (d, C-4, -4',

7.96^{CHC}, 7.76^{COL}), 127.3 (d, C-17, -17', 7.67^{CHC}, 7.44^{COL}), 132.4 (d, C-6, -6', 7.76^{CHC}, 7.96^{COL}), 136.9 (d, C-18, -18', 7.89^{CHC}, 8.63^{COL}), 140.4 (s, C-9, -9', [1.63, 7.60]^{COL}), 142.2 (s, C-16, -16', 8.63^{COL}), 144.4 (s, C-8, -8', [7.76, 7.96]^{COL}), 150.2 (d, C-20, -20', 8.63^{CHC}, 7.89^{COL}), 182.5 (s, C-2, -2', [1.63, 3.34]^{COL}).

MS (FAB): [Kat⁺ (C₃₇H₃₃N₄⁺)] = 533.3 u.

m/z (%): pos.: 533 (100) [Kat⁺], 503 (8) [Kat⁺ - 2 CH₃].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

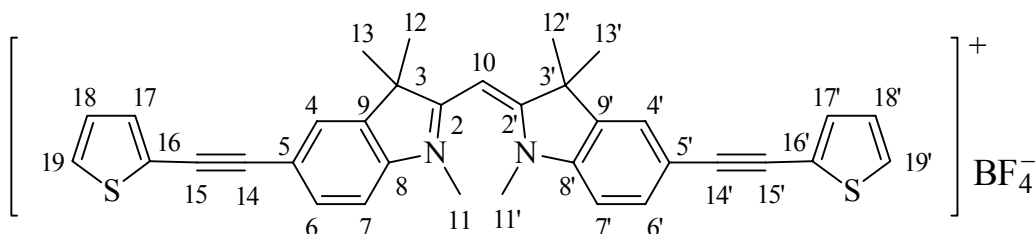
λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 264 nm (25 800), 282 (sh, 28 200), 296 (36 500), 338 (4 100), 464 (63 100).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3050 cm⁻¹ (vw, C-H, aromat.), 2970, 2929 (vw, C-H, aliphat.), 2204 (vw, C≡C), 1580 (s, C=C, aromat.), 1557, 1553 (vs, C=C, aromat.), 1474 (vs, C-H, aliphat.), 1380 (vs), 1157 (m), 1124 (s), 1083 (s), 1066 (s, BF₄⁻), 1050 (s), 1036 (s), 778 (m), 642 (s), 617 (m).

C₃₇H₃₃BF₄N₄ (620.5): ber. C 71.62 H 5.36 N 9.03
 gef. C 71.66 H 5.35 N 8.93

Bis(5-[2-thienylethynyl]-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-tetrafluoroborat (71)



Die Reaktionsdurchführung, Reinigung und Aufarbeitung erfolgen nach der **AAV 9**. Eine Mischung aus 1.005 g (1.50 mmol) **45a**, 1.5 ml (10.7 mmol) wasserfreiem Triethylamin,

66 mg (0.094 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 39 mg (0.20 mmol) CuI und 520 mg (4.8 mmol) 2-Ethynylthiophen **62i** in 15 ml wasserfreiem DMF wird 7 h bei Raumtemp. unter N₂-Atmosphäre gerührt. Man fällt mit 130 ml Diethylether. Das gewaschene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 60 g Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/Ethanol (100/1) gereinigt und die Produktfraktionen nach der **AAV 9** weiter aufgearbeitet. Durch Kristallisation nach der Gasdiffusionsmethode^[113] (50 ml Aceton und *n*-Pentan) und Trocknen i. Vak. (5 d) erhält man 370 mg (39 %) **71** als orange Kristalle vom Schmp. von 308–310 °C (Zers.).

¹H-NMR:

δ = 1.61 (s, 12 H, 12-, 12', 13-, 13'-H), 3.32 (s, 6 H, 11-, 11'-H), 5.81 (s, 1 H, 10-H), 7.15–7.17 (m, 2 H, 18-, 18'-H), 7.44–7.45 (m, 2 H, 17-, 17'-H), 7.56 (d, ³*J*_{7,6} = 8.3 Hz, 2 H, 7-, 7'-H), 7.68–7.71 (m, 4 H, 6-, 6', 19-, 19'-H), 7.90 (d, ⁴*J*_{4,6} = 1.5 Hz, 2 H, 4-, 4'-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.1 (q, C-12, -12', -13, -13'), 35.8 (q, C-11, -11'), 50.8 (s, C-3, -3'), 79.6 (d, C-10), 83.3 (s, C-15, -15'), 92.7 (s, C-14, -14', [7.69, 7.90]^{COL}), 113.0 (d, C-7, -7', 7.56^{CHC}), 119.1 (s, C-5, -5', 7.56^{COL}), 121.7 (s, C-16, -16', 7.16^{COL}), 125.6 (d, C-4, -4', 7.90^{CHC}, 7.69^{COL}), 127.9 (d, C-18, -18', 7.16^{CHC}), 129.2 (d, C-19, -19', 7.70^{CHC}, 7.45^{COL}), 131.8 (d, C-6, -6', 7.69^{CHC}, 7.90^{COL}), 132.7 (d, C-17, -17', 7.45^{CHC}), 140.3 (s, C-9, -9', 1.61^{COL}), 144.0 (s, C-8, -8', [7.69, 7.90]^{COL}), 182.3 (s, C-2, -2', [1.61, 3.32]^{COL}).

MS (FAB): [Kat⁺ (C₃₅H₃₁N₂S₂⁺)] = 543.2 u.

m/z (%): pos.: 543 (100) [Kat⁺], 513 (8) [Kat⁺ - 2 CH₃].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ_{max} (ϵ_{max}) = 284 nm (sh, 27 600), 302 (32 400), 316 (sh, 27 800), 358 (3 300), 474 (61 400).

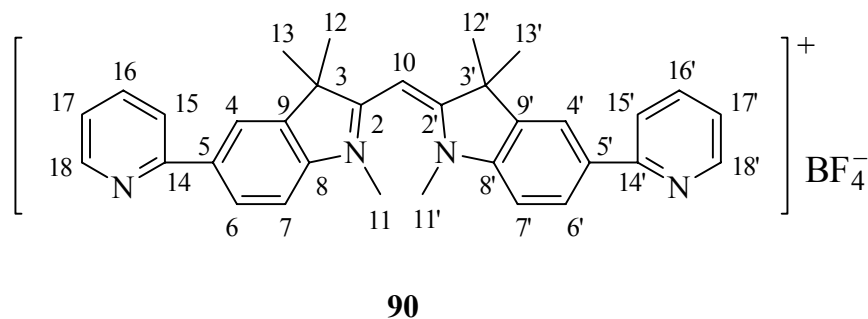
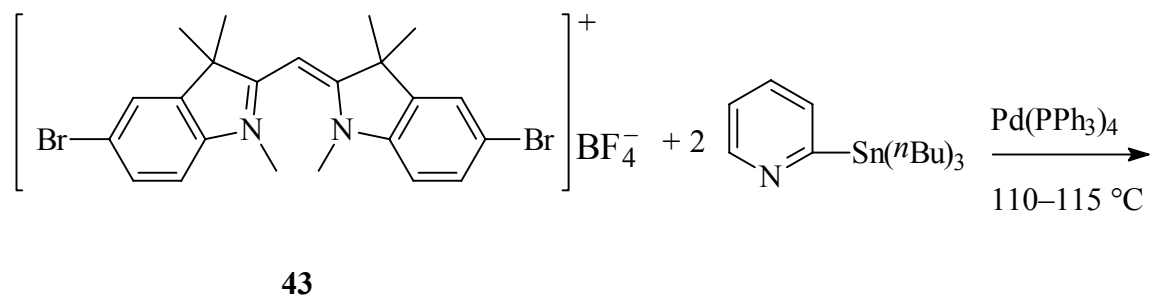
IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3111 \text{ cm}^{-1}$, 3077 (vw, C-H, arom.), 2969, 2947, 2928 (vw, C-H, aliph.), 2866 (vw, C-H, NCH₃), 2203 (vw, C≡C), 1557 (vs, C=C, arom.), 1522 (m, C=C, arom.), 1469 (m, C-H, aliph.), 1417 (w), 1380 (s), 1242 (w), 1127 (m), 1080 (m), 1060 (m, BF₄⁻), 1037 (m), 633 (m), 616 (w).

C₃₅H₃₁BF₄N₂S₂ (630.6): ber. C 66.67 H 4.96 N 4.44
 gef. C 66.72 H 4.95 N 4.37

6.4.10. Heteroarylierung von Indocyaninen durch Kupplung nach STILLE

Bis(5-[2-Pyridyl]-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-tetrafluoroborat (90)



Die Reaktionsdurchführung, Reinigung und Aufarbeitung erfolgen nach der **AAV 11**. Eine Mischung aus 0.576 g (1.00 mmol) **43**, 1.03 g (2.8 mmol) 2-Pyridin-tri-*n*-butylstannan **88** und 32 mg (0.028 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) in 5 ml wasserfreiem DMF wird 8 h bei 110–115 °C unter N₂-Atmosphäre gerührt. Man fällt mit 70 ml Diethylether. Das gewaschene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 40 g Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/Ethanol (25/1) gereinigt und die Produktfraktionen nach der **AAV 11** weiter aufgearbeitet. Nach der Umkristallisation aus Ethanol und Trocknen i. Vak. (3 d) bei 100 °C erhält man 143 mg (25 %) **90** als orange Kristalle vom Schmp. von 278–280 °C.

¹H-NMR:

δ = 1.67 (s, 12 H, 12-, 12'-, 13-, 13'-H), 3.36 (s, 6 H, 11-, 11'-H), 5.85 (s, 1 H, 10-H), 7.38–7.41 (m, 2 H, 17-, 17'-H), 7.63 (d, $^3J_{7,6}$ = 8.4 Hz, 2 H, 7-, 7'-H), 7.91–7.95 (m, 2 H, 16-, 16'-H), 8.06–8.08 (m, 2 H, 15-, 15'-H), 8.25 (dd, $^3J_{6,7}$ = 8.4, $^4J_{6,4}$ = 1.6 Hz, 2 H, 6-, 6'-H), 8.38 (d, $^4J_{4,6}$ = 1.6 Hz, 2 H, 4-, 4'-H), 8.70–8.71 (m, 2 H, 18-, 18'-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.4 (q, C-12, -12', -13, -13'), 35.8 (q, C-11, -11'), 50.8 (s, C-3, -3'), 79.4 (d, C-10), 112.7 (d, C-7, -7', 7.63^{CHC}), 120.4 (d, C-15, -15', 8.07^{CHC}, 7.39^{COL}), 120.9 (d, C-4, -4', 8.38^{CHC}, 8.25^{COL}), 122.7 (d, C-17, -17', 7.39^{CHC}, 8.71^{COL}), 127.0 (d, C-6, -6', 8.25^{CHC}, 8.38^{COL}), 136.6 (s, C-5, -5', 7.63^{COL}), 137.3 (d, C-16, -16', 7.94^{CHC}, 8.71^{COL}), 140.3 (s, C-9, -9', [1.67, 7.63]^{COL}), 144.4 (s, C-8, -8', [3.36, 8.25, 8.38]^{COL}), 149.6 (d, C-18, -18', 8.71^{CHC}, 7.93^{COL}), 155.3 (s, C-14, -14', 8.71^{COL}), 181.8 (s, C-2, -2', [1.67, 3.36]^{COL}).

MS (FAB): [Kat⁺ (C₃₃H₃₃N₄⁺)] = 485.3 u.

m/z (%): pos.: 485 (100) [Kat⁺], 470 (9) [Kat⁺ - CH₃], 455 (14) [Kat⁺ - 2 CH₃].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

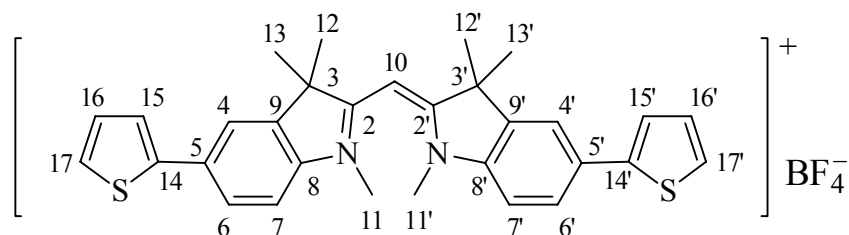
λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 268 nm (sh, 19 300), 274 (sh, 20 600), 280 (21 200), 326 (3 000), 458 (51 800).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3055 \text{ cm}^{-1}$, 3020, 3008 (w, C-H, arom.), 2971, 2929 (w, C-H, aliph.), 2873 (w, C-H, NCH₃), 1585 (m, C=C, arom.), 1552 (vs, C=C, arom.), 1486 (m), 1463 (s, C-H, aliph.), 1435 (vs), 1418 (w), 1376 (vs), 1342 (m), 1295 (m), 1236 (m), 1193 (m), 1128 (s), 1096 (s), 1078 (s), 1065, 1044 (s, BF₄⁻), 990 (m), 940 (m), 880 (m, isol. arom. C-H), 840 (m, zwei benachb. arom. C-H), 783 (s), 768 (m), 751 (m), 742 (m), 658 (s), 632 (m), 624 (m), 607 (m).

C₃₃H₃₃BF₄N₄ (572.5): ber. C 69.24 H 5.81 N 9.79
 gef. C 69.13 H 5.85 N 9.69

Bis(5-[2-thienyl]-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-tetrafluoroborat (91)



Die Reaktionsdurchführung, Reinigung und Aufarbeitung erfolgen nach **AAV 11**. Eine Mischung aus 0.576 g (1.00 mmol) **43**, 1.05 g (2.8 mmol) 2-Thiophen-tri-*n*-butylstannan **89** und 32 mg (0.028 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) in 5 ml wasserfreiem DMF wird 5 h bei 105–110 °C unter N₂-Atmosphäre gerührt. Man fällt mit 70 ml Diethylether. Das gewaschene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 20 g Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/Ethanol (50/1) gereinigt und die Produktfraktionen nach der **AAV 11** weiter aufgearbeitet. Nach Umkristallisation aus Ethanol/Aceton (1/1) und Trocknen i. Vak. (4 d) erhält man 380 mg (65 %) **91** als orange Kristalle vom Schmp. von 287–290 °C.

¹H-NMR:

δ = 1.64 (s, 12 H, 12-, 12', 13-, 13'-H), 3.32 (s, 6 H, 11-, 11'-H), 5.79 (s, 1 H, 10-H), 7.17–7.19 (m, 2 H, 16-, 16'-H), 7.54 (d, $^3J_{7,6} = 8.3$ Hz, 2 H, 7-, 7'-H), 7.58–7.60 (m, 4 H, 15-, 15', 17-, 17'-H), 7.76 (dd, $^3J_{6,7} = 8.3$, $^4J_{6,4} = 1.8$ Hz, 2 H, 6-, 6'-H), 7.98 (d, $^4J_{4,6} = 1.8$ Hz, 2 H, 4-, 4'-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.4 (q, C-12, -12', -13, -13'), 35.7 (q, C-11, -11'), 50.8 (s, C-3, -3'), 79.1 (d, C-10), 113.0 (d, C-7, -7', 7.54^{CHC}), 119.9 (d, C-4, -4', 7.98^{CHC}, 7.76^{COL}), 124.2 (d, C-15, -15', 7.60^{CHC}, 7.59^{COL}), 125.8 (d, C-6, -6', 7.76^{CHC}, 7.98^{COL}), 126.0 (d, C-17, -17', 7.59^{CHC}, 7.59^{COL}), 128.6 (d, C-16, -16', 7.18^{CHC}, 7.59^{COL}), 131.8 (s, C-5, -5', 7.54^{COL}), 140.7 (s, C-9, -9', [1.64, 7.54]^{COL}), 142.8 (s, C-14, -14', 7.18^{COL}), 143.1 (s, C-8, -8', [7.76, 7.98]^{COL}), 181.8 (s, C-2, -2', [1.64, 3.32]^{COL}).

Die Zuordnung der Signale für C-15, -15' und C-17, -17' ist unsicher. Die Signale können auch vertauscht sein.

MS (FAB): [Kat⁺ (C₃₁H₃₁N₂S₂⁺)] = 495.2 u.

m/z (%): pos.: 495 (100) [Kat⁺], 465 (11) [Kat⁺, - 2 CH₃].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

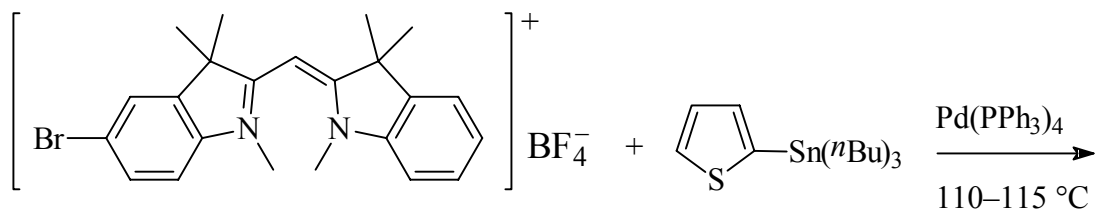
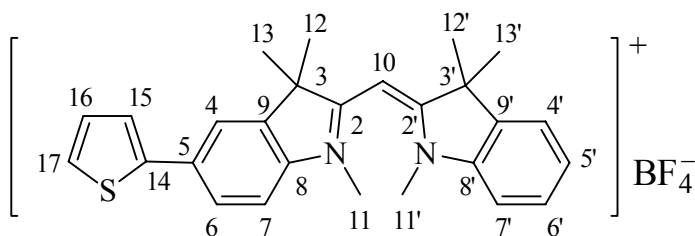
λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 284 nm (21 800), 356 (2 600), 474 (50 000).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3108 cm⁻¹, 3070, 3060, 3051 (w, C-H, aromat.), 2970, 2930 (w, C-H, aliphat.), 2865 (w, C-H, NCH₃), 1619 (w, C \equiv N), 1557 (vs, C=C, aromat.), 1474 (s, C-H, aliphat.), 1439 (w), 1425 (w), 1388 (s), 1277 (m), 1235 (w), 1193 (w), 1143 (w), 1128 (s), 1085 (m), 1070 (s), 1055 (m, BF₄⁻), 1038 (m), 937 (w), 812 (m, zwei benachb. aromat. C-H), 752 (w), 749 (w), 728 (w), 722 (w), 711 (m), 664 (m), 644 (s), 628 (m), 605 (m).

C₃₁H₃₁BF₄N₂S₂ (582.5): ber. C 63.92 H 5.36 N 4.81
gef. C 64.02 H 5.37 N 4.67

(5-[2-Thienyl]-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-(1',3',3'-trimethyl-indolin-2'-yl)-mono-methinium-tetrafluoroborat (92)

**24c****92**

Die Reaktionsdurchführung, Reinigung und Aufarbeitung erfolgen nach **AAV 11**. Eine Mischung aus 0.497 g (1.00 mmol) **24c**, 0.52 g (1.4 mmol) 2-Thiophen-tri-*n*-butylstannan **89** und 17.5 mg (0.015 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) in 5 ml wasserfreiem DMF wird 5 h bei 100–110 °C unter N₂-Atmosphäre gerührt. Man fällt mit 70 ml Diethylether. Das gewaschene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 20 g Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/Ethanol (50/1) gereinigt und die Produktfraktionen nach der **AAV 11** weiter aufgearbeitet. Durch Kristallisation nach der Gasdiffusionsmethode^[113] (40 ml Aceton und *n*-Pentan) und Trocknen i. Vak. (3 d bei 80 °C) erhält man 241 mg (48 %) **92** als orange Kristalle vom Schmp. von 186–187 °C.

¹H-NMR:

δ = 1.59 (s, 6 H, 12'-, 13'-H), 1.64 (s, 6 H, 12-, 13-H), 3.29 (s, 3 H, 11-H), 3.31 (s, 3 H, 11'-H), 5.77 (s, 1 H, 10-H), 7.17–7.19 (m, 1 H, 16-H), 7.35–7.39 (m, 1 H, 5'-H), 7.48–7.53 (m, 3 H, 7-, 6'-, 7'-H), 7.58–7.60 (m, 2 H, 15-, 17-H), 7.66 ("d", 1 H, 4'-H), 7.75 (dd, ³*J*_{6,7} = 8.3, ⁴*J*_{6,4} = 1.7 Hz, 1 H, 6-H), 7.97 (d, ⁴*J*_{4,6} = 1.7 Hz, 1 H, 4-H).

$\delta =$ 26.31 (q, C-12', -13', 1.59^{CHC}), 26.38 (q, C-12, -13, 1.64^{CHC}), 35.59 (q, C-11'), 35.63 (q, C-11), 50.69 (s, C-3'), 50.75 (s, C-3), 78.8 (d, C-10, 5.77^{CHC}), 112.5 (d, C-7', 7.53^{CHC}, 7.37^{COL}), 112.9 (d, C-7, 7.52^{CHC}), 119.9 (d, C-4, 7.97^{CHC}, 7.75^{COL}), 122.7 (d, C-4', 7.66^{CHC}, 7.50^{COL}), 124.1 (d, C-15, 7.59^{CHC}, 7.58^{COL}), 125.7 (d, C-6, 7.75^{CHC}, 7.97^{COL}), 125.89 (d, C-5', 7.37^{CHC}), 125.95 (d, C-17, 7.58^{CHC}, 7.59^{COL}), 128.5 (d, C-6', 7.50^{CHC}, 7.66^{COL}), 128.6 (d, C-16, 7.18^{CHC}), 131.7 (s, C-5, 7.52^{COL}), 139.7 (s, C-9', [1.59, 7.37]^{COL}), 140.6 (s, C-9, [1.64, 7.52]^{COL}), 142.8 (s, C-14, [7.18, 7.59]^{COL}), 143.1 (s, C-8, [3.29, 7.75, 7.97]^{COL}), 143.6 (s, C-8', [3.31, 7.50, 7.66]^{COL}), 181.7 (s, C-2, [1.64, 3.29]^{COL}), 182.2 (s, C-2', [1.59, 3.31]^{COL}).

MS (FAB): $[\text{Kat}^+ (\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{S}^+)] = 413.2 \text{ u.}$

m/z (%): pos.: 413 (100) [Kat⁺], 383 (20) [Kat⁺ - 2 CH₃].

$$\lambda_{\max}(\epsilon_{\max}) = 254 \text{ nm (12 500)}, 264 \text{ (11 700)}, 292 \text{ (10 700)}, 312 \text{ (sh, 7 200)}, 316 \text{ (6 100)}, \\ 332 \text{ (2 500)}, 456 \text{ (43 100)}.$$

$\hat{\nu} = 3111 \text{ cm}^{-1}$, 3066, 3055 (vw, C-H, arom.), 2970, 2929 (w, C-H, aliph.), 1619 (w, C \equiv N), 1558 (vs, C=C, arom.), 1500 (w), 1481 (s, C-H, aliph.), 1468 (vs, C-H, aliph.), 1424 (w), 1381 (vs), 1279 (m), 1193 (w), 1126 (s), 1084 (s), 1075 (s), 1054 (vs, BF₄⁻), 1037 (vs), 936 (m), 823 (w, zwei benachb. arom. C-H), 760 (m), 753 (w), 656 (s), 653 (s), 628 (m).

C₂₇H₂₉BF₄N₂S (500.4): ber. C 64.81 H 5.84 N 5.60
gef. C 64.87 H 6.00 N 5.43

6.5. Trimethin-Cyanine

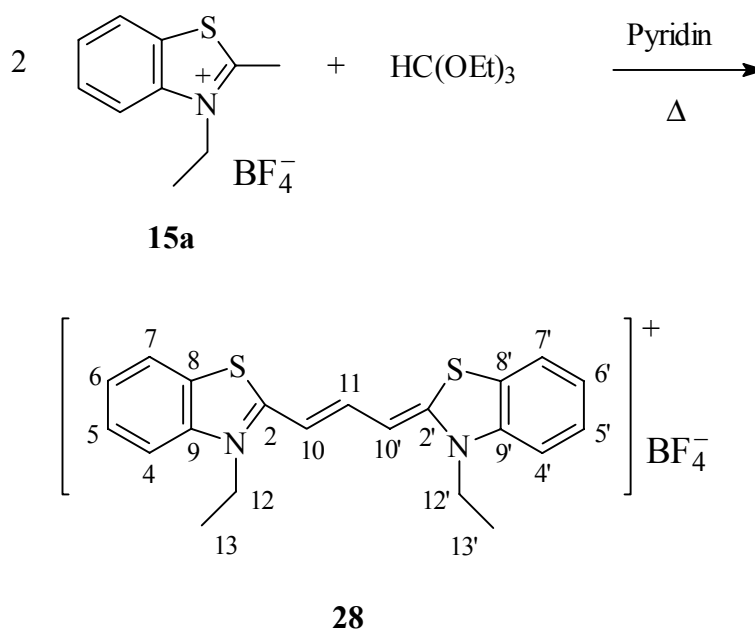
Unter dem Aspekt der fehlenden analytischen Daten in den Patenten^[95, 96f] von evtl. doch bereits bekannten Verbindungen sind alle selbst hergestellten Halogenderivate des Indocarbocyanins vollständig charakterisiert worden.

Das Thiocarbocyanin **28** ist literaturbekannt^[99].

Das endgruppenbromierte Indocarbocyanin **56a** ist ebenfalls literaturbekannt. Die Darstellung von TOLMACHEV et al.^[89] erfolgte jedoch nicht nach der hier durchgeführten Direktbromierung, sondern durch Aufbaureaktion nach dem *Orthoesterverfahren*^[69, 72].

6.5.1. Ein Thiocarbocyanin

Bis(3-ethyl-benzothiazol-2-yl)-trimethinium-tetrafluoroborat (**28**)^[99]



Nach **AAV 5** werden aus 5.30 g **15a** und 2.22 g Orthoameisensäureethylester durch zweifache Heißextraktion mit jeweils 30 ml Ethanol, Abfiltrieren des Produkts und Trocknen i. Vak. 2.90 g (64 %) **28** als feine violette Kristalle vom Schmp. von 266–269 °C gewonnen. Keine Literaturangaben zu Ausbeute und Schmelzpunkt verfügbar.

¹H-NMR:

δ = 1.32 (t, $^3J_{13,12}$ = 7.1 Hz, 6 H, 13-, 13'-H), 4.32–4.34 ("m", 4 H, 12-, 12'-H), 6.55 (d, $^3J_{10,11}$ = 12.7 Hz, 2 H, 10-, 10'-H), 7.32–7.36 (m, 2 H, 6-, 6'-H), 7.50–7.53 (m, 2 H, 5-, 5'-H), 7.67–7.73 (m, 3 H, 4-, 4'-, 11-H), 7.93 ("d", 2 H, 7-, 7'-H).

¹³C-NMR:

δ = 12.5 (q, C-13, -13'), 41.4 (t, C-12, -12'), 98.5 (d, C-10, -10'), 113.2 (d, C-4, -4'), 123.0 (d, C-7, -7'), 125.1 (d, C-6, -6' und s, C-8, -8'), 128.0 (d, C-5, -5'), 140.7 (s, C-9, -9'), 146.4 (d, C-11), 164.0 (s, C-2, -2').

MS (FAB): $[\text{Kat}^+ (\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{S}_2^+)] = 365.2 \text{ u}$; $^{11}\text{BF}_4^- = 87 \text{ u}$; $\text{M}^{+\cdot} = 452.2 \text{ u}$ (^{11}B).

m/z (%): pos.: 817 (1.1) $[2 \text{ Kat}^+ + \text{BF}_4^-, 4 \text{ }^{32}\text{S}, \text{}^{11}\text{B}]$, 452 (3) $[\text{M}^{+\cdot}, 2 \text{ }^{32}\text{S}, \text{}^{11}\text{B}]$, 367 (14) $[\text{Kat}^+, \text{}^{32}\text{S}, \text{}^{34}\text{S}]$, 365 (100) $[\text{Kat}^+, 2 \text{ }^{32}\text{S}]$, 336 (6) $[\text{Kat}^+ - \text{C}_2\text{H}_5, 2 \text{ }^{32}\text{S}]$, 307 (2) $[\text{Kat}^+ - 2 \text{ C}_2\text{H}_5, 2 \text{ }^{32}\text{S}]$.

UV/Vis (CF₃CH₂OH):

λ_{max} (ϵ_{max}) = 272 nm (sh, 8 100), 290 (sh, 15 100), 296 (16 600), 522 (sh, 74 200), 550 (163 400).

(MeOH):

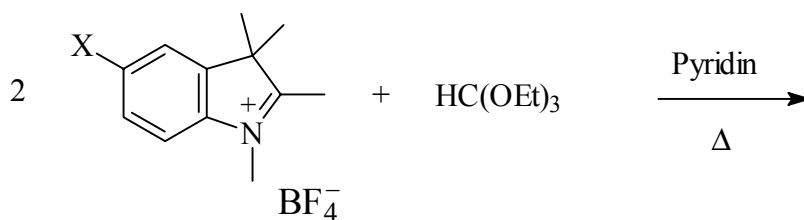
λ_{max} (ϵ_{max}) = 276 nm (sh, 6 600), 298 (13 800), 308 (sh, 7 100), 522 (sh, 54 600), 530 (sh, 59 900), 556 (121 900).

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{BF}_4\text{S}_2\text{N}_2$ (452.3): ber. C 55.74 H 4.68 N 6.19

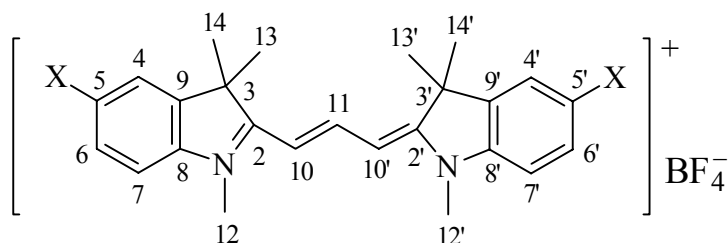
gef. C 55.70 H 4.66 N 6.01

Die Verbindung ist literaturbekannt^[99]. Zur Bestimmung der nichtlinear optischen Eigenschaften dritter Ordnung mußte jedoch möglichst ein elementaranalysenreines Produkt vorliegen. Um dies zu gewährleisten, wurde eine vollständige Charakterisierung (mit Ausnahme des IR-Spektrums) durchgeführt.

6.5.2. Aufbausynthesen zu symmetrischen Indocarbocyaninen



	5a	5d
X	H	I



	29a	29b
X	H	I

Bis(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-trimethinium-tetrafluoroborat (29a)^[99, 100]

Nach **AAV 5** werden aus 13.06 g **5a** und 5.55 g Orthoameisensäureethylester durch Umkristallisieren aus Ethanol nach dem Trocknen i. Vak. 8.53 g (51 %) **29a** als große violette Kristalle vom Schmp. 223–226 °C gewonnen (Lit.^[100]: 227–229 °C).

Keine Literaturangaben zur Ausbeute verfügbar.

¹H-NMR:

δ = 1.69 (s, 12 H, 13-, 13'-, 14-, 14'-H), 3.65 (s, 6 H, 12-, 12'-H), 6.44 (d, $^3J_{10,11}$ = 13.6 Hz, 2 H, 10-, 10'-H), 7.28–7.33 (m, 2 H, 5-, 5'-H), 7.42–7.47 (m, 4 H, 6-, 6'-, 7-, 7'-H), 7.63 ("d", 2 H, 4-, 4'-H), 8.35 (t, $^3J_{11,10}$ = 13.6 Hz, 1 H, 11-H).

¹³C-NMR:

δ = 27.2 (q, C-13, -13', -14, -14'), 31.3 (q, C-12, -12'), 48.8 (s, C-3, -3'), 102.6 (d, C-10, -10'), 111.4 (d, C-7, -7'), 122.3 (d, C-4, -4'), 125.1 (d, C-5, -5'), 128.5 (d, C-6, -6'), 140.5 (s, C-9, -9'), 142.6 (s, C-8, -8'), 149.5 (d, C-11), 174.3 (s, C-2, -2').

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 282 nm (12 400), 290 (sh, 9 500), 302 (sh, 3 600), 488 (sh, 28 000), 518 (81 000), 550 (132 400).

Bis(5-iod-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-trimethinium-tetrafluoroborat (29b)

Nach **AAV 5** werden aus 3.87 g **5d** und 1.11 g Orthoameisensäureethylester durch zweimalige Heißextraktion mit Ethanol nach dem Trocknen i. Vak. 2.51 g (48 %) **29b** als kleine violette, metallisch glänzende Kristalle vom Schmp. 281–282 °C erhalten.

¹H-NMR:

δ = 1.67 (s, 12 H, 13-, 13'-, 14-, 14'-H), 3.61 (s, 6 H, 12-, 12'-H), 6.45 (d, $^3J_{10,11}$ = 13.5 Hz, 2 H, 10-, 10'-H), 7.29 (d, $^3J_{7,6}$ = 8.4 Hz, 2 H, 7-, 7'-H), 7.79 (dd, $^3J_{6,7}$ = 8.4, $^4J_{6,4}$ = 1.5 Hz, 2 H, 6-, 6'-H), 8.03 (d, $^4J_{4,6}$ = 1.5 Hz, 2 H, 4-, 4'-H), 8.35 (t, $^3J_{11,10}$ = 13.5 Hz, 1 H, 11-H).

¹³C-NMR:

δ = 27.1 (q, C-13, -13', -14, -14'), 31.5 (q, C-12, -12'), 48.9 (s, C-3, -3'), 89.6 (s, C-5, -5'), 103.1 (d, C-10, -10'), 113.7 (d, C-7, -7'), 131.1 (d, C-4, -4'), 137.1 (d, C-6, -6'), 142.5 (s, C-8, -8'), 142.9 (s, C-9, -9'), 149.6 (d, C-11), 173.8 (s, C-2, -2').

MS (FAB): [Kat⁺ (C₂₅H₂₇I₂N₂⁺)] = 609.2 u.

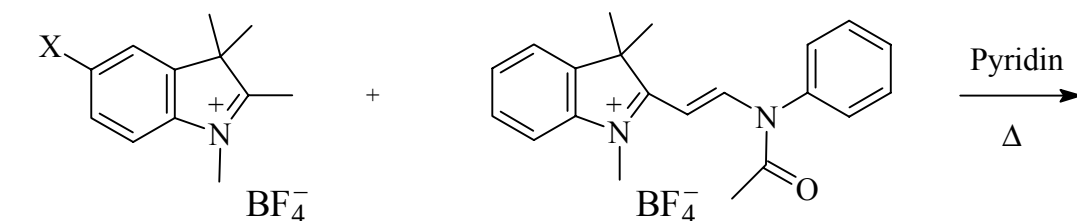
m/z (%): pos.: 609 (100) [Kat⁺], 594 (10) [Kat⁺ - CH₃].

$$\lambda_{\max}(\epsilon_{\max}) = 288 \text{ nm (13 400)}, 296 \text{ (sh, 11 600)}, 500 \text{ (sh, 32 000)}, 534 \text{ (91 100)}, 564 \text{ (139 800)}.$$

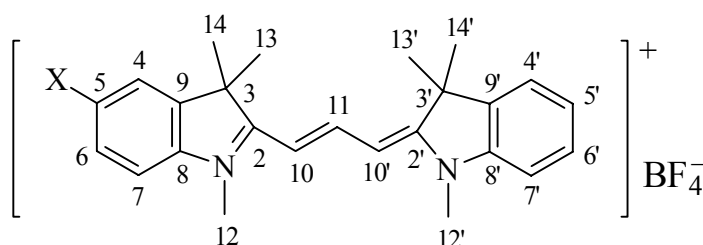
$\tilde{\nu} = 3049 \text{ cm}^{-1}$, 3039, 3033, 3024, 3011 (vw, C-H, arom.), 2969, 2928 (w, C-H, aliph.), 2860, 2854 (vw, C-H, NCH₃), 1612 (m, C \equiv N), 1586 (m, C=C, arom.), 1557 (vs, C=C, arom.), 1487 (s), 1466, 1449, 1407 (vs, C-H, aliph.), 1390 (vs), 1365 (s), 1264 (m), 1239 (m), 1205 (vs), 1174 (s), 1114 (vs), 1078 (s, C-I), 1055 (s, BF₄⁻), 1029 (s), 968 (m), 925 (m), 826 (m), 813 (m, zwei benachb. arom. C-H), 688 (w), 667 (m).

C ₂₅ H ₂₇ BF ₄ I ₂ N ₂	(696.1):	ber.	C 43.13	H 3.91	N 4.02
		gef.	C 42.99	H 3.84	N 3.72

6.5.3. Aufbausynthesen zu unsymmetrischen Indocarbocyaninen



	5b	5c	5d
X	Cl	Br	I

10

	30a	30b	30c
X	Cl	Br	I

(5-Chlor-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-(1',3',3'-trimethylindolin-2'-yl)-trimethinium-tetrafluoroborat (30a)

Nach **AAV 3** werden aus 1.18 g **5b** und 1.62 g **10** durch Heißextraktion mit 15 ml Ethanol und anschließendem Trocknen i. Vak. 1.263 g (66 %) **30a** als feine violette Kristalle vom Schmp. 260–261 °C erhalten.

¹H-NMR:

δ = 1.686 (s, 6 H, 13', 14'-H), 1.691 (s, 6 H, 13-, 14-H), 3.61 (s, 3 H, 12-H), 3.67 (s, 3 H, 12'-H), 6.40 (d, $^3J_{10,11}$ = 13.4 Hz, 1 H, 10-H), 6.48 (d, $^3J_{10',11}$ = 13.6 Hz, 1 H, 10'-H), 7.30–7.34 (m, 1 H, 5'-H), 7.44–7.51 (m, 4 H, 6-, 6', 7-, 7'-H), 7.65 ("d", 1 H, 4'-H), 7.80 (d, $^4J_{4,6}$ = 2.0 Hz, 1 H, 4-H), 8.32 ("t", 1 H, 11-H).

¹³C-NMR:

δ = 27.09 (q, C-13, -14, 1.691^{CHC}), 27.14 (q, C-13', -14', 1.686^{CHC}), 31.4 (q, C-12, 3.61^{CHC}), 31.5 (q, C-12', 3.67^{CHC}), 48.8 (s, C-3, [1.691 (1:2-Korr.), 6.40]^{COL}), 49.0 (s, C-3', [1.686 (1:2-Korr.), 6.48]^{COL}), 102.5 (d, C-10, 6.40^{CHC}, 6.48^{COL}), 103.4 (d, C-10', 6.48^{CHC}, 6.40^{COL}), 111.7 (d, C-7', 7.49^{CHC}, 7.32^{COL}), 112.8 (d, C-7, 7.45^{CHC}), 122.4 (d, C-4', 7.65^{CHC}, 7.46^{COL}), 122.9 (d, C-4, 7.80^{CHC}, 7.50^{COL}), 125.5 (d, C-5', 7.32^{CHC}, 7.49^{COL}), 128.4 (d, C-6, 7.50^{CHC}, 7.80^{COL}), 128.6 (d, C-6', 7.46^{CHC}, 7.65^{COL}), 129.2 (s, C-5, 7.45^{COL}), 140.7 (s, C-9', [1.686, 7.32]^{COL}), 141.7 (s, C-8, [3.61, 7.50, 7.80]^{COL}), 142.4 (s, C-9, [1.691, 7.45]^{COL}), 142.6 (s, C-8', [3.67, 7.46, 7.65]^{COL}), 149.6 (d, C-11, 8.32^{CHC}), 173.7 (s, C-2, [1.691, 3.61]^{COL}), 174.9 (s, C-2', [1.686, 3.67]^{COL}).

MS (FAB): [Kat⁺ (C₂₅H₂₈ClN₂⁺)] = 391.2 u; ¹¹BF₄⁻ = 87 u.

m/z (%): pos.: 869 (0.25) [2 Kat⁺ + BF₄⁻, 2 ³⁵Cl, ¹¹B], 393 (36) [Kat⁺, ³⁷Cl], 391 (100) [Kat⁺, ³⁵Cl], 376 (11) [Kat⁺ CH₃, ³⁵Cl], 361 (6) [Kat⁺ 2 CH₃, ³⁵Cl].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 268 nm (sh, 4 900), 284 (11 300), 306 (sh, 2 800), 464 (sh, 7 400), 474 (sh, 13 500), 488 (sh, 26 900), 494 (sh, 32 500), 522 (sh, 85 700), 554 (138 400).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2971 cm⁻¹, 2929 (m, C-H, aliphatic), 2858 (m, C-H, NCH₃), 1617 (m, C \equiv N), 1565 (vs, C=C, aromatic), 1496 (s), 1473, 1459, 1406 (vs, C-H, aliphatic), 1397 (vs), 1373 (s), 1307 (m), 1293 (m), 1265 (s), 1242 (s), 1209 (vs), 1174 (s), 1160 (s), 1116 (vs), 1100 (s, C-Cl), 1083 (s), 1056 (s, BF₄⁻), 1035 (s), 1019 (s), 971 (s), 946 (m), 927 (s), 873 (m, isol. aromatic C-H), 851 (m), 825 (s, zwei benachb. aromatic C-H), 796 (m), 759 (m), 749 (m), 735 (m), 677 (m).

C₂₅H₂₈BClF₄N₂ (478.8): ber. C 62.72 H 5.90 N 5.85
gef. C 62.92 H 6.02 N 5.74

(5-Brom-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-(1',3',3'-trimethylindolin-2'-yl)-trimethinium-tetrafluoroborat (30b)

Nach **AAV 3** werden aus 1.36 g **5c** und 1.62 g **10** durch Heißextraktion mit 20 ml Ethanol und anschließendem Trocknen i. Vak. 1.490 g (71 %) **30b** als feine violette Kristalle vom Schmp. 260–261 °C gewonnen.

¹H-NMR:

δ = 1.69 (s, 12 H, 13-, 13'-, 14-, 14'-H), 3.60 (s, 3 H, 12-H), 3.67 (s, 3 H, 12'-H), 6.39 (d, $^3J_{10,11}$ = 13.4 Hz, 1 H, 10-H), 6.49 (d, $^3J_{10',11}$ = 13.7 Hz, 1 H, 10'-H), 7.31–7.34 (m, 1 H, 5'-H), 7.39 (d, $^3J_{7,6}$ = 8.5 Hz, 1 H, 7-H), 7.44–7.51 (m, 2 H, 6'-, 7'-H), 7.61–7.66 (m, 2 H, 4'-, 6-H), 7.91 (d, $^4J_{4,6}$ = 1.8 Hz, 1 H, 4-H), 8.32 ("t", 1 H, 11-H).

¹³C-NMR:

δ = 27.1 (q, C-13, -13', -14, -14', 1.69^{CHC}), 31.3 (q, C-12, 3.60^{CHC}), 31.5 (q, C-12', 3.67^{CHC}), 48.8 (s, C-3), 49.0 (s, C-3'), 102.4 (d, C-10, 6.39^{CHC}, 6.49^{COL}), 103.4 (d, C-10', 6.49^{CHC}, 6.39^{COL}), 111.7 (d, C-7', 7.50^{CHC}, 7.33^{COL}), 113.0 (d, C-7, 7.39^{CHC}), 117.1 (s, C-5, 7.39^{COL}), 122.4 (d, C-4', 7.65^{CHC}, 7.47^{COL}), 125.5 (d, C-5', 7.33^{CHC}, 7.50^{COL}), 125.6 (d, C-4, 7.91^{CHC}), 128.6 (d, C-6', 7.47^{CHC}, 7.64^{COL}), 131.2 (d, C-6, 7.63^{CHC}, [7.39, 7.91]^{COL}), 140.7 (s, C-9', [1.69, 7.33]^{COL}), 142.1 (s, C-8, [3.60, 7.63, 7.91]^{COL}), 142.5 (s, C-8', [7.47, 7.65]^{COL}), 142.6 (s, C-9, [1.69, 7.39]^{COL}), 149.6 (d, C-11, 8.32^{CHC}), 173.5 (s, C-2, [1.69, 3.60]^{COL}), 175.0 (s, C-2', [1.69, 3.67]^{COL}).

MS (FAB): [Kat⁺ (C₂₅H₂₈BrN₂⁺)] = 435.2 u.

m/z (%): pos.: 437 (100) [Kat⁺, ⁸¹Br], 435 (96) [Kat⁺, ⁷⁹Br], 422 (11) [Kat⁺ - CH₃, ⁸¹Br], 405 (7) [Kat⁺ - 2 CH₃, ⁷⁹Br].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ_{max} (ϵ_{max}) = 284 nm (14 500), 296 (sh, 10 400), 492 (sh, 34 000), 522 (96 200), 556 (158 000).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3041 cm^{-1} , 3011 (vw, C-H, arom.), 2997 (vw, C-H, aliph.), 2971 (w, C-H, aliph.), 2929 (vw, C-H, aliph.), 2865 (vw, C-H, NCH₃), 1615 (w, C \equiv N), 1587 (m, C=C, arom.), 1564, 1560, 1558 (vs, C=C, arom.), 1495 (s), 1471, 1459, 1407 (vs, C-H, aliph.), 1397 (s), 1372 (s), 1266 (m), 1244 (m), 1207 (vs), 1175 (m), 1114 (vs), 1083 (s, C-Br), 1050 (s, BF₄⁻), 1035 (s), 1019 (m), 971 (m), 927 (m), 873 (w, isol. arom. C-H), 825 (m, zwei benachb. arom. C-H), 816 (w), 796 (w), 758 (w), 748 (w), 732 (w), 696 (w), 685 (w), 667 (w).

C₂₅H₂₈BBBrF₄N₂ (523.2): ber. C 57.39 H 5.39 N 5.35

gef. C 57.37 H 5.50 N 5.14

(5-Iod-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-(1',3',3'-trimethylindolin-2'-yl)-trimethinium-tetrafluoroborat (30c)

Nach **AAV 3** werden aus 1.55 g **5d** und 1.62 g **10** durch Heißextraktion mit 20 ml Ethanol und anschließendem Trocknen i. Vak. 1.230 g (54 %) **30c** als feine violette Kristalle vom Schmp. 276–277 °C erhalten.

¹H-NMR:

δ = 1.675 (s, 6 H, 13-, 14-H), 1.684 (s, 6 H, 13'-, 14'-H), 3.59 (s, 3 H, 12-H), 3.67 (s, 3 H, 12'-H), 6.39 (d, ³J_{10,11} = 13.4 Hz, 1 H, 10-H), 6.48 (d, ³J_{10',11} = 13.6 Hz, 1 H, 10'-H), 7.26 (d, ³J_{7,6} = 8.4 Hz, 1 H, 7-H), 7.30–7.34 (m, 1 H, 5'-H), 7.44–7.51 (m, 2 H, 6'-, 7'-H), 7.64 ("d", 1 H, 4'-H), 7.77 (dd, ³J_{6,7} = 8.4, ⁴J_{6,4} = 1.5 Hz, 1 H, 6-H), 8.02 (d, ⁴J_{4,6} = 1.5 Hz, 1 H, 4-H), 8.32 ("t", 1 H, 11-H).

¹³C-NMR:

δ = 27.1 (q, C-13, -13', -14, -14', 1.68^{CHC}), 31.2 (q, C-12, 3.59^{CHC}), 31.5 (q, C-12', 3.67^{CHC}), 48.7 (s, C-3, [1.675 (1:2-Korr.), 6.39]^{COL}), 49.0 (s, C-3', [1.684 (1:2-Korr.), 6.48]^{COL}), 89.1 (s, C-5, 7.26^{COL}), 102.4 (d, C-10, 6.39^{CHC}, 6.48^{COL}), 103.4 (d, C-10',

6.48^{CHC}, 6.39^{COL}), 111.7 (d, C-7', 7.49^{CHC}, 7.33^{COL}), 113.4 (d, C-7, 7.26^{CHC}), 122.4 (d, C-4', 7.64^{CHC}, 7.46^{COL}), 125.5 (d, C-5', 7.33^{CHC}, 7.49^{COL}), 128.6 (d, C-6', 7.46^{CHC}, 7.64^{COL}), 131.0 (d, C-4, 8.02^{CHC}, 7.77^{COL}), 137.0 (d, C-6, 7.77^{CHC}, 8.02^{COL}), 140.7 (s, C-9', [1.684, 7.33]^{COL}), 142.55 (s, C-8', [3.67, 7.46, 7.64]^{COL}), 142.63 (s, C-8, [7.77, 8.02]^{COL}), 142.8 (s, C-9, [1.675, 7.26]^{COL}), 149.5 (d, C-11, 8.32^{CHC}), 173.2 (s, C-2, [1.675, 3.59]^{COL}), 174.9 (s, C-2', [1.684, 3.67]^{COL}).

MS (FAB): [Kat⁺ (C₂₅H₂₈IN₂⁺)] = 483.2 u.

m/z (%): pos.: 483 (100) [Kat⁺], 468 (9) [Kat⁺ - CH₃].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 286 nm (14 200), 296 (sh, 11 300), 468 (sh, 9 300), 496 (sh, 36 000), 526 (95 800), 556 (156 500).

IR (KBr):

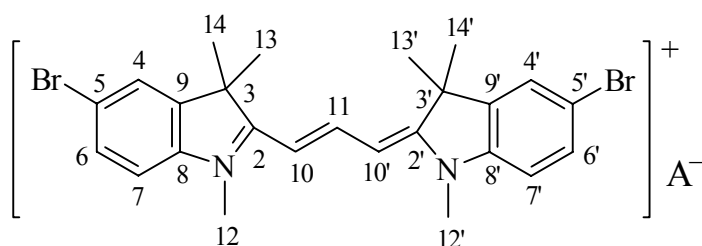
$\tilde{\nu}$ = 3039 cm⁻¹, 3013 (vw, C-H, arom.), 2972 (w, C-H, aliph.), 2930 (vw, C-H, aliph.), 2868 (vw, C-H, NCH₃), 1610 (w, C \equiv N), 1560 (vs, C=C, arom.), 1494, 1466, 1405 (vs, C-H, aliph.), 1371 (vs), 1265 (s), 1241 (m), 1206 (vs), 1174 (vs), 1160 (s), 1113 (vs), 1081 (vs), 1057 (vs, BF₄⁻), 1033 (vs), 1020 (s), 969 (m), 926 (s), 870 (w, isol. arom. C-H), 842 (vw), 824 (s, zwei benachb. arom. C-H), 808 (w), 794 (m), 752 (w), 695 (w), 685 (w), 662 (w).

C₂₅H₂₈BIF₄N₂ (570.2): ber. C 52.66 H 4.95 N 4.91

gef. C 52.48 H 4.94 N 4.72

6.5.4. Endgruppenbromierung von Indocarbocyaninen

6.5.4.1. Bis(5-brom-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-trimethinium-perchlorat (**56a**)^[89] und Bis(5-brom-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-trimethinium-tetrafluoroborat (**56b**)^[56]



Bis(5-brom-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-trimethinium-perchlorat (**56a**)^[89]

Die Darstellung erfolgt auf einem anderen Weg als in der Literatur^[89] beschrieben.

Zu 80 mg Eisenpulver tropft man zunächst 5–6 Tropfen einer Lösung von 4.00 g (25.0 mmol) Brom in 30 ml Chloroform und rührt für 3–4 min, um anschließend eine Lösung von 4.44 g (10.0 mmol) **29a** in 60 ml Chloroform und 120 ml Dichlormethan unter kräftigem Rühren zuzusetzen. Die restliche Bromlösung wird langsam innerhalb 1 h zugetropft, die Reaktionslösung 24 h gerührt und erneut eine Lösung von 0.8 g (0.5 mmol) Brom in 10 ml Chloroform zugetropft. Nach ca. 4 d liegt kein Edukt mehr vor. Man verdünnt die Reaktionslösung mit 200 ml Dichlormethan und schüttelt jeweils zweimal mit 200 ml 10proz. wässriger Natriumdisulfidlösung, 200 ml dest. Wasser und 200 ml 15proz. wässriger Natriumperchloratlösung. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Dichlormethan abdestilliert und der Rückstand i. Vak. getrocknet. Durch zweimalige Heißextraktion mit jeweils 50 ml Ethanol und anschließendem Trocknen i. Vak. werden 3.54 g (57 %) **56a** als feine violette Kristalle vom Schmp. 298–300 °C (Zers.) erhalten (Lit.^[89]: 56 %, 220 °C).

¹H-NMR:

δ = 1.68 (s, 12 H, 13-, 13'-, 14-, 14'-H), 3.62 (s, 6 H, 12-, 12'-H), 6.44 (d, $^3J_{10,11}$ = 13.5 Hz, 2 H, 10-, 10'-H), 7.42 (d, $^3J_{7,6}$ = 8.5 Hz, 2 H, 7-, 7'-H), 7.64 (dd, $^3J_{6,7}$ = 8.5, $^4J_{6,4}$ = 1.8 Hz, 2 H, 6-, 6'-H), 7.92 (d, $^4J_{4,6}$ = 1.8 Hz, 2 H, 4-, 4'-H), 8.30 (t, $^3J_{11,10}$ = 13.5 Hz, 1 H, 11-H).

¹³C-NMR:

δ = 27.0 (q, C-13, -13', -14, -14'), 31.5 (q, C-12, -12'), 49.0 (s, C-3, -3'), 103.2 (d, C-10, -10'), 113.3 (d, C-7, -7'), 117.5 (s, C-5, -5'), 125.6 (d, C-4, -4'), 131.3 (d, C-6, -6'), 142.0 (s, C-8, -8', [3.62, 7.64, 7.92]^{COL}), 142.8 (s, C-9, -9', [1.68, 7.42]^{COL}), 149.7 (d, C-11), 174.2 (s, C-2, -2', [1.68, 3.62]^{COL}).

MS (FAB): [Kat⁺ (C₂₅H₂₇Br₂N₂⁺)] = 513.2 u.

m/z (%): pos.: 517 (52) [Kat⁺, 2 ⁸¹Br], 515 (100) [Kat⁺, ⁸¹Br, ⁷⁹Br], 513 (50) [Kat⁺, 2 ⁷⁹Br], 500 (12) [Kat⁺ - CH₃, ⁸¹Br, ⁷⁹Br], 485 (8) [Kat⁺ - 2 CH₃, ⁸¹Br, ⁷⁹Br].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 286 nm (13 700), 296 (sh, 11 000), 470 (sh, 8 900), 496 (sh, 32 600), 528 (94 700), 562 (152 000).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3079 cm⁻¹ (m, C-H, arom.), 2991, 2966, 2954, 2928 (m, C-H, aliph.), 2896, 2854 (m, C-H, NCH₃), 1616 (m, C \equiv N), 1593 (m, C=C, arom.), 1559 (vs, C=C, arom.), 1487 (s), 1465, 1454, 1406 (vs, C-H, aliph.), 1392 (vs), 1365 (s), 1256 (s), 1212 (vs), 1207 (vs), 1175 (s), 1110 (vs), 1081 (vs), 1033 (s), 1019 (s), 989 (m), 971 (s), 949 (m), 929 (s), 873 (m, isol. arom. C-H), 842 (vw), 828 (s, zwei benachb. arom. C-H), 819 (s), 697 (m), 672 (s), 624 (m).

C₂₅H₂₇Br₂ClN₂O₄ (614.8):

ber. C 48.84 H 4.43 N 4.56

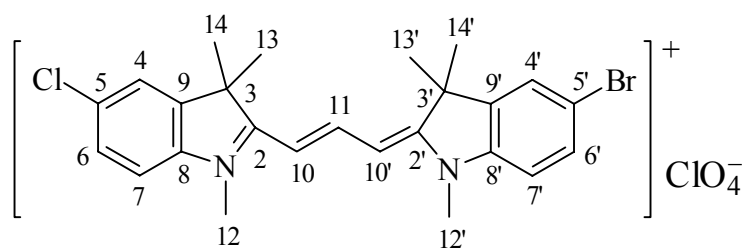
gef. C 48.77 H 4.47 N 4.84

Bis(5-brom-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-trimethinium-tetrafluoroborat (56b)^[56]

Die Darstellung und Reinigung erfolgen analog zu **56a**, jedoch wird im letzten Aufarbeitungsschritt mit 15proz. wässriger Natriumtetrafluoroboratlösung geschüttelt.

¹H-NMR: s. unter **56a**

¹³C-NMR: s. unter **56a**

6.5.4.2. (5-Chlor-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-(5'-brom-1',3',3'-trimethylindolin-2'-yl)-trimethinium-perchlorat (57)

Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Reinigung erfolgen analog zu **56a**.

Aus 4.79 g (10.0 mmol) **30a** und 2.40 g (15.0 mmol) Brom in 20 ml Chloroform (nach 24 h Reaktionsdauer werden weitere 0.4 g (2.5 mmol) Brom in 5 ml Chloroform zugetropft), erhält man nach dem beschriebenen Verfahren nach dem Trocknen i. Vak. 3.89 g (68 %) **57** als feine violette Kristalle vom Schmp. 312–313 °C (Zers.).

¹H-NMR:

δ = 1.69 (s, 12 H, 13-, 13'-, 14-, 14'-H), 3.62 (s, 3 H, 12'-H), 3.63 (s, 3 H, 12-H), 6.43 (d, $^3J_{10',11} = 13.5$ Hz, 1 H, 10'-H), 6.44 (d, $^3J_{10,11} = 13.5$ Hz, 1 H, 10-H), 7.42 (d, $^3J_{7',6'} = 8.5$ Hz, 1 H, 7'-H), 7.47–7.53 (m, 2 H, 6-, 7-H), 7.64 (dd, $^3J_{6',7'} = 8.5$, $^4J_{6',4'} = 1.8$ Hz, 1 H, 6'-H), 7.81 (d, $^4J_{4,6} = 1.7$ Hz, 1 H, 4-H), 7.92 (d, $^4J_{4',6'} = 1.9$ Hz, 1 H, 4'-H), 8.30 ("t", 1 H, 11-H).

Bei der C-H-Korrelation werden für die geminalen Methylgruppen zwei verschiedene chemische Verschiebungen geplottet: 1.683 (13', 14'-H), 1.686 (13-, 14-H).

¹³C-NMR:

δ = 27.00 (q, C-13, -14, 1.686^{CHC}), 27.02 (q, C-13', -14', 1.683^{CHC}), 31.5 (q, C-12', 3.62^{CHC}), 31.6 (q, C-12, 3.63^{CHC}), 48.99 (s, C-3'), 49.04 (s, C-3), 103.1 (d, C-10', 6.43^{CHC}), 103.2 (d, C-10, 6.44^{CHC}), 112.9 (d, C-7, 7.48^{CHC}), 113.3 (d, C-7', 7.42^{CHC}), 117.5 (s, C-5', 7.42^{COL}), 122.9 (d, C-4, 7.81^{CHC}), 125.6 (d, C-4', 7.92^{CHC}), 128.4 (d, C-6, 7.51^{CHC}, 7.81^{COL}), 129.5 (s, C-5, 7.48^{COL}), 131.3 (d, C-6', 7.64^{CHC}, [7.42, 7.92]^{COL}), 141.6 (s, C-8, [3.63, 7.51, 7.81]^{COL}), 142.0 (s, C-8', [3.62, 7.64, 7.92]^{COL}), 142.5 (s, C-9, [1.686, 7.48]^{COL}), 142.8 (s, C-9', [1.683, 7.42]^{COL}), 149.7 (d, C-11, 8.30^{CHC}), 174.1 (s, C-2', [1.683, 3.62]^{COL}), 174.4 (s, C-2, [1.686, 3.63]^{COL}).

MS (FAB): [Kat⁺ (C₂₅H₂₇BrClN₂⁺)] = 469.2 u.

m/z (%): pos.: 473 (30) [Kat⁺, ⁸¹Br, ³⁷Cl], 471 (100) [Kat⁺, (⁷⁹Br, ³⁷Cl), (⁸¹Br, ³⁵Cl)], 469 (76) [Kat⁺, ⁷⁹Br, ³⁵Cl], 456 (13) [Kat⁺ - CH₃, (⁷⁹Br, ³⁷Cl), (⁸¹Br, ³⁵Cl)], 441 (8) [Kat⁺ - 2 CH₃, (⁷⁹Br, ³⁷Cl), (⁸¹Br, ³⁵Cl)].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 272 nm (sh, 6 000), 286 (12 400), 294 (sh, 10 400), 306 (sh, 4 500), 476 (sh, 12 500), 500 (sh, 36 000), 526 (sh, 91 800), 560 (150 500).

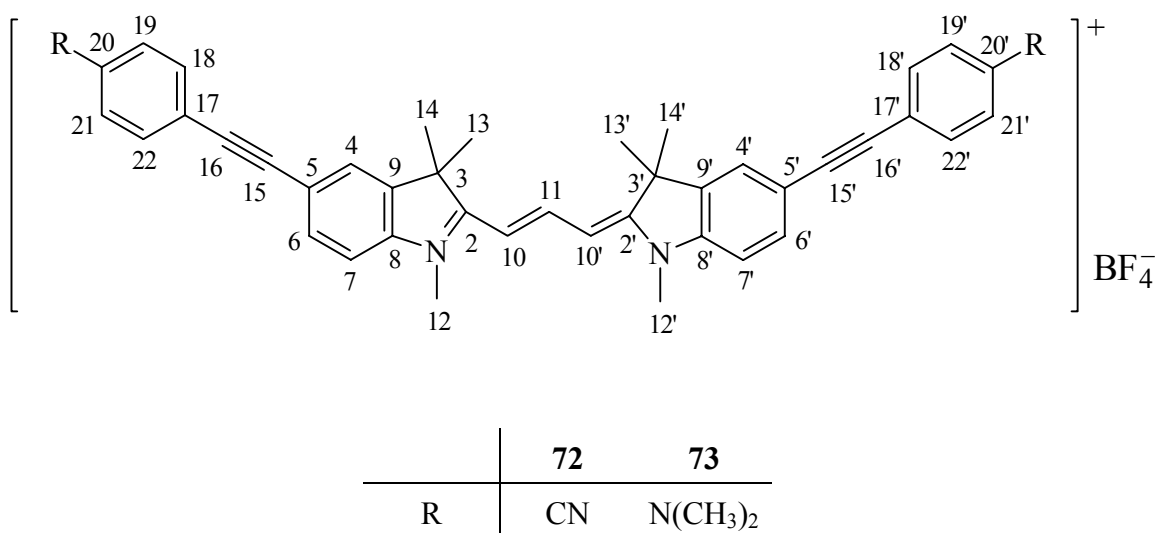
IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2921 cm⁻¹, 2928 (m, C-H, aliphat.), 1618 (m, C \equiv N), 1592 (m, C=C, aromat.), 1559 (vs, C=C, aromat.), 1488 (s), 1482 (s), 1465, 1455, 1407 (vs, C-H, aliphat.), 1392 (vs), 1365 (s), 1299 (m), 1276 (m), 1254 (s), 1207 (vs), 1174 (s), 1110 (vs), 1084 (vs), 1033 (s), 1018 (s), 971 (s), 929 (s), 884 (m, isol. aromat. C-H), 872 (m), 853 (m), 824 (s, zwei benachb. aromat. C-H), 814 (s), 744 (m), 697 (m), 678 (s), 656 (m), 636 (m), 623 (m).

C₂₅H₂₇BrCl₂N₂O₄ (570.3): ber. C 52.65 H 4.77 N 4.91
gef. C 52.55 H 4.76 N 4.66

6.5.5. Ethinylierung von Indocarbocyaninen durch Kupplung nach HAGIHARA

6.5.5.1. Arylethynyl-Indocarbocyanine (72 und 73)



Bis(5-[4-cyanophenylethynyl]-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-trimethinium-tetrafluoroborat (72)

Die Reaktionsdurchführung, Reinigung und Aufarbeitung erfolgen nach **AAV 9**. Eine Mischung aus 1.044 g (1.50 mmol) **29b**, 1.5 ml (10.7 mmol) wasserfreiem Triethylamin, 66 mg (0.09 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 39 mg (0.20 mmol) CuI und 610 mg (4.8 mmol) 4-Cyanophenylacetylen **62f** in 15 ml wasserfreiem DMF wird 4 h bei Raumtemp. unter N₂-Atmosphäre gerührt. Man fällt mit 100 ml Diethylether. Das gewaschene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 30 g Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/Ethanol (50/1) gereinigt und die Produktfraktionen nach der **AAV 9** weiter aufgearbeitet. Nach Heißextraktion mit 60 ml Benzol/Ethanol (1/1), anschließender Heißextraktion mit 30 ml Ethanol und Trocknen i. Vak. bei 80 °C (3 d) erhält man 294 mg (28 %) **72** als feine grünlich schimmernde Blättchen vom Schmp. 246–248 °C.

¹H-NMR:

δ = 1.72 (s, 12 H, 13-, 13', 14-, 14'-H), 3.67 (s, 6 H, 12-, 12'-H), 6.50 (d, $^3J_{10,11}$ = 13.5 Hz, 2 H, 10-, 10'-H), 7.55 (d, $^3J_{7,6}$ = 8.4 Hz, 2 H, 7-, 7'-H), 7.70 (dd, $^3J_{6,7}$ = 8.4, $^4J_{6,4}$ = 1.5 Hz, 2 H, 6-, 6'-H), 7.75 (AA'XX', N = 8.4 Hz, 4 H, 18-, 18', 22-, 22'-H), 7.91–7.93 (m, 6 H, 4-, 4', 19-, 19', 21-, 21'-H), 8.34 (t, $^3J_{11,10}$ = 13.5 Hz, 1 H, 11-H).

¹³C-NMR:

δ = 27.1 (q, C-13, -13', -14, -14'), 31.6 (q, C-12, -12'), 48.8 (s, C-3, -3'), 88.5 (s, C-16, -16', 7.75^{COL}), 93.5 (s, C-15, -15', [7.70, 7.92]^{COL}), 104.0 (d, C-10, -10'), 110.9 (s, C-20, -20', 7.75^{COL}), 112.0 (d, C-7, -7'), 117.8 (s, C-5, -5', 7.55^{COL}), 118.4 (s, CN, 7.91^{COL}), 125.7 (d, C-4, -4', 7.70^{COL}), 127.0 (s, C-17, -17', 7.91^{COL}), 132.0 (d, C-18, -18', -22, -22'), 132.6 (d, C-6, -6' und C-19, -19', -21, -21'), 141.2 (s, C-9, -9', 1.72^{COL}), 143.4 (s, C-8, -8', [7.70, 7.92]^{COL}), 149.8 (d, C-11), 174.6 (s, C-2, -2', [1.72, 3.67]^{COL}).

MS (FAB): [Kat⁺ (C₄₃H₃₅N₄⁺)] = 607.3 u.

m/z (%): pos.: 607 (100) [Kat⁺], 592 (12) [Kat⁺ - CH₃].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 272 nm (34 200), 288 (35 400), 338 (sh, 34 000), 348 (39 400), 524 (sh, 44 900), 556 (109 300), 592 (160 700).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3066 cm⁻¹, 3062 (w, C-H, arom.), 2972, 2954, 2929 (w, C-H, aliph.), 2869, 2858, 2852 (w, C-H, NCH₃), 2223 und 2200 (m, C \equiv N und C \equiv C), 1599 (m, C=C, arom.), 1558 (vs, C=C, arom.), 1494 (s), 1455, 1409 (vs, C-H, aliph.), 1391 (vs), 1370 (s), 1322 (m), 1292 (m), 1260 (s), 1206 (vs), 1174 (s), 1110 (vs), 1062 (s, BF₄⁻), 1032 (s), 985 (m), 969 (m), 937 (s), 890 (m, isol. arom. C-H), 869 (m), 824 (s, zwei benachb. arom. C-H), 813 (m), 736 (w), 694 (m).

C₄₃H₃₅BF₄N₄ (694.6): ber. C 74.36 H 5.08 N 8.07

gef. C 74.33 H 5.04 N 8.20

Bis(5-[4-*N,N*-dimethylaminophenylethynyl]-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-trimethinium-tetrafluoroborat (73)

Die Reaktionsdurchführung, Reinigung und Aufarbeitung erfolgen nach **AAV 9**. Eine Mischung aus 1.044 g (1.50 mmol) **29b**, 1.5 ml (10.7 mmol) wasserfreiem Triethylamin, 66 mg (0.09 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 39 mg (0.20 mmol) CuI und 697 mg (4.8 mmol) 4-Dimethylamino-phenylacetylen **62e** in 15 ml wasserfreiem DMF wird 3 h bei Raumtemp. unter N₂-Atmosphäre gerührt. Nach ungefähr einer Stunde Reaktionszeit scheidet sich ein grün schimmernder Feststoff ab. Die nahezu vollständige Ausfällung des Produkts erfolgt durch Zusatz von 60 ml Diethylether. Das gewaschene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 60 g Aluminiumoxid mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/Ethanol (150/1) gereinigt und die Produktfraktionen nach der **AAV 9** weiter aufgearbeitet. Durch Heißextraktion mit 40 ml Ethanol und anschließendem Trocknen i. Vak. bei 80 °C (2 d) erhält man 629 mg (57 %) **73** als feine grünlich schimmernde Kristalle vom Schmp. 300–302 °C.

¹H-NMR:

δ = 1.70 (s, 12 H, 13-, 13'-, 14-, 14'-H), 2.96 (s, 12 H, N(CH₃)₂), 3.64 (s, 6 H, 12-, 12'-H), 6.45 (d, ³J_{10,11} = 13.5 Hz, 2 H, 10-, 10'-H), 6.73 (AA'XX', *N* = 9.0 Hz, 4 H, 19-, 19'-, 21-, 21'-H), 7.37 (AA'XX', *N* = 8.9 Hz, 4 H, 18-, 18'-, 22-, 22'-H), 7.46 (d, ³J_{7,6} = 8.3 Hz, 2 H, 7-, 7'-H), 7.56 (dd, ³J_{6,7} = 8.3, ⁴J_{6,4} = 1.5 Hz, 2 H, 6-, 6'-H), 7.79 (d, ⁴J_{4,6} = 1.5 Hz, 2 H, 4-, 4'-H), 8.31 (t, ³J_{11,10} = 13.5 Hz, 1 H, 11-H).

¹³C-NMR:

δ = 27.1 (q, C-13, -13', -14, -14'), 31.5 (q, C-12, -12'), 39.7 (q, N(CH₃)₂), 48.7 (s, C-3, -3'), 87.3 (s, C-15, -15'), 91.7 (s, C-16, -16'), 103.5 (d, C-10, -10'), 108.3 (s, C-17, -17'), 111.7 (d, C-7, -7'), 111.9 (d, C-19, -19', -21, -21'), 119.9 (s, C-5, -5'), 124.9 (d, C-4, -4'), 131.5 (d, C-6, -6'), 132.3 (d, C-18, -18', -22, -22'), 141.0 (s, C-9, -9'), 142.1 (s, C-8, -8'), 149.2 (d, C-11), 150.1 (s, C-20, -20'), 174.1 (s, C-2, -2').

MS (FAB): [Kat⁺ (C₄₅H₄₇N₄⁺)] = 643.4 u.

***m/z* (%)**: pos.: 643 (100) [Kat⁺], 628 (13) [Kat⁺ - CH₃].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 300 nm (sh, 31 300), 318 (sh, 45 100), 336 (56 400), 478 (11 800), 604 (101 300).

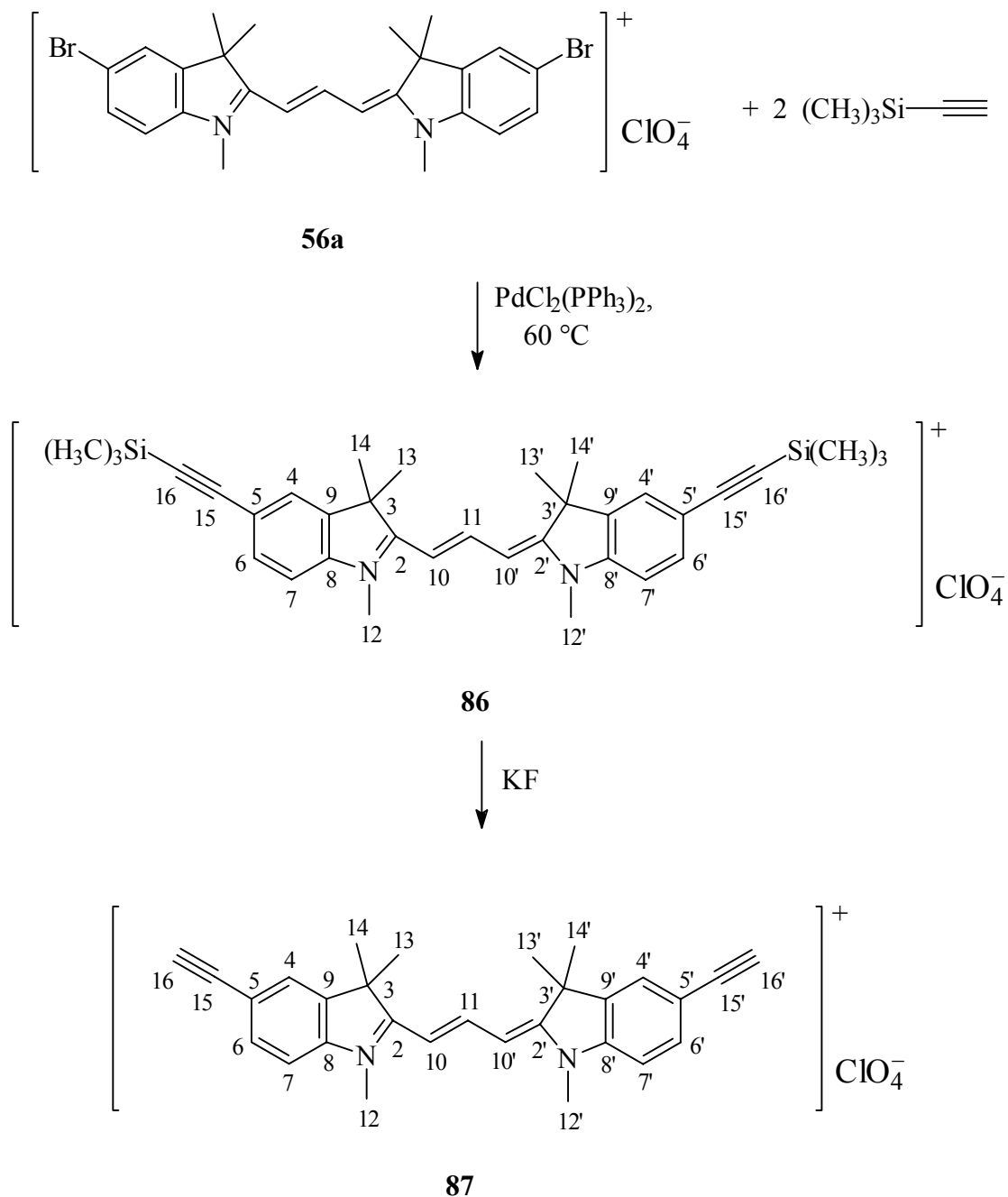
IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3080 cm⁻¹, 3065, 3045, 3033 (vw, C-H, aromat.), 2971, 2927 (w, C-H, aliphat.), 2897, 2859, 2808 (w, C-H, NCH₃), 2190 (w, C \equiv C), 1607 (s, C \equiv N), 1560 (vs, C=C, aromat.), 1524 (s, C=C, aromat.), 1496 (s), 1456 (vs, C-H, aliphat.), 1409 (s, C-H, aliphat.), 1392 (vs), 1367 (s), 1260 (m), 1209 (vs), 1173 (s), 1113 (vs), 1085 (s), 1061 (s, BF₄⁻), 1034 (s), 937 (m), 822 (m, zwei benachb. aromat. C-H), 696 (m).

C₄₅H₄₇BF₄N₄ (730.7): ber. C 73.97 H 6.48 N 7.67

gef. C 73.90 H 6.48 N 7.56

6.5.5.2. Bis(5-trimethylsilyl-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-trimethinium-perchlorat (86) und Bis(5-ethinyl-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-trimethinium-perchlorat (87)



Bis(5-trimethylsilylethynyl-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-trimethinium-perchlorat (86)

Die Reaktionsdurchführung, Reinigung und Aufarbeitung erfolgen in Anlehnung an **AAV 9**. Die Dichlormethanolösung wird zweimal mit 75 ml 15proz. wässriger Natriumperchlorat-statt mit Natriumtetrafluoroboratlösung geschüttelt. Die Reaktion wird in einem geschlossenen 25 ml Schraubkolben unter leichtem Überdruck durchgeführt, um das bei 53 °C siedende Trimethylsilylacetylen in Lösung zu halten. Eine Mischung aus 0.922 g (1.50 mmol) **56a**, 1.5 ml (10.7 mmol) wasserfreiem Triethylamin, 66 mg (0.09 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 39 mg (0.20 mmol) CuI und 472 mg (4.8 mmol) Trimethylsilylacetylen in 15 ml wasserfreiem DMF wird 12 h bei ca. 60 °C unter N₂-Atmosphäre gerührt. Man fällt mit 50 ml Wasser. Das mit nur 25 ml Diethylether gewaschene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 100 g Aluminiumoxid mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/Ethanol (50/1) gereinigt und die Produktfraktionen nach der **AAV 9** weiter aufgearbeitet. Durch zweimalige Heißextraktion mit jeweils 25 ml Diethylether und Trocknen i. Vak. (5 d) erhält man 437 mg (45 %) **86** als blauviolett Pulver vom Schmp. 175–180 °C (Schwarzfärbung).

¹H-NMR:

δ = 0.25 (s, 18 H, Si(CH₃)₃), 1.68 (s, 12 H, 13-, 13'-, 14-, 14'-H), 3.64 (s, 6 H, 12-, 12'-H), 6.47 (d, ³J_{10,11} = 13.5 Hz, 2 H, 10-, 10'-H), 7.46 (d, ³J_{7,6} = 8.3 Hz, 2 H, 7-, 7'-H), 7.55 (dd, ³J_{6,7} = 8.3, ⁴J_{6,4} = 1.4 Hz, 2 H, 6-, 6'-H), 7.79 (d, ⁴J_{4,6} = 1.4 Hz, 2 H, 4-, 4'-H), 8.32 (t, ³J_{11,10} = 13.5 Hz, 1 H, 11-H).

¹³C-NMR:

δ = -0.1 (q, Si(CH₃)₃), 27.0 (q, C-13, -13', -14, -14'), 31.5 (q, C-12, -12'), 48.8 (s, C-3, -3'), 94.6 (s, C-15, -15'), 103.7 (d, C-10, -10'), 105.1 (s, C-16, -16'), 111.8 (d, C-7, -7'), 118.5 (s, C-5, -5'), 125.7 (d, C-4, -4'), 132.5 (d, C-6, -6'), 141.0 (s, C-9, -9'), 143.0 (s, C-8, -8'), 149.7 (d, C-11), 174.6 (s, C-2, -2').

MS (FAB): [Kat⁺ (C₃₅H₄₅N₂Si₂⁺)] = 549.4 u.

m/z (%): pos.: 549 (100) [Kat⁺], 534 (13) [Kat⁺ - CH₃], 519 (7) [Kat⁺ - 2 CH₃].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 288 nm (18 100), 312 (23 000), 360 (2 700), 492 (15 500), 518 (sh, 42 600), 548 (100 800), 582 (152 000).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2961 cm⁻¹, 2941, 2931 (m, C-H, aliphat.), 2898 (w, C-H, SiCH₃), 2858 (w, C-H, NCH₃), 2153 (m, C≡C), 1614 (m, C≡N), 1600 (m, C=C, aromat.), 1560 (vs, C=C, aromat.), 1496 (s), 1456 (vs, C-H, aliphat.), 1409 (vs), 1393 (vs), 1370 (s), 1342 (m), 1265 (s), 1251 (s), 1212 (vs), 1169 (s), 1117 (vs), 1034 (m), 966 (m), 941 (m), 893 (s), 849 (s), 825 (s), 753 (m), 697 (m), 623 (m).

C₃₅H₄₅ClN₂O₄Si₂ (649.4): ber. C 64.74 H 6.98 N 4.31

gef. C 64.75 H 7.00 N 4.57

Bis(5-ethinyl-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-trimethinium-perchlorat (87)

Zu einer Suspension von 0.649 g (1.00 mmol) **86** in 40 ml Methanol gibt man soviel Acetonitril (15–20 ml), bis eine violette Lösung entsteht und versetzt diese unter Rühren mit einer Lösung von 0.128 g (2.25 mmol) Kaliumfluorid in 2 ml Wasser. Die Mischung wird 3–5 h bei Raumtemp. gerührt, bis kein Edukt mehr vorliegt (R_f von **72** = 0.79, R_f von **87** = 0.44; Laufmittel Toluol/Ethanol [3/2]), fällt mit 70 ml einer 15proz. Natriumperchloratlösung, filtriert und wäscht mit 10 ml Wasser. Das Filterprodukt wird in Dichlormethan aufgenommen und zweimal mit 100 ml dest. Wasser geschüttelt. Den vom Dichlormethan befreiten Farbstoff läßt man 3 h i. Vak. trocknen. Durch zweimalige Heißextraktion mit je 40 ml Methanol/Wasser (1/1) und Trocknen i. Vak. (3 d) erhält man 252 mg (50 %) **87** als blaviolett Pulver vom Schmp. 196–201 °C (Schwarzfärbung.).

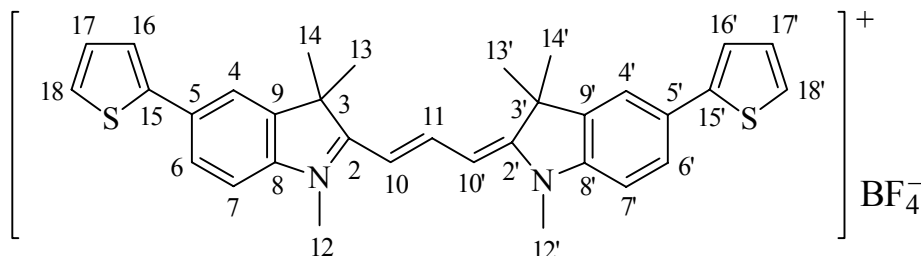
¹H-NMR:

δ = 1.69 (s, 12 H, 13-, 13'-, 14-, 14'-H), 3.64 (s, 6 H, 12-, 12'-H), 4.26 (s, 2 H, 16-, 16'-H), 6.48 (d, $^3J_{10,11}$ = 13.5 Hz, 2 H, 10-, 10'-H), 7.47 (d, $^3J_{7,6}$ = 8.3 Hz, 2 H, 7-, 7'-H), 7.57

[illegible]

6.5.6. Heteroarylierung von Indocarbocyaninen durch Kupplung nach STILLE

Bis(5-[2-thienyl]-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-trimethinium-tetrafluoroborat (93)



Die Reaktionsdurchführung, Reinigung und Aufarbeitung erfolgen nach **AAV 11**. Eine Mischung aus 0.602 g (1.00 mmol) **56b**, 1.05 g (2.8 mmol) 2-Thiophen-tri-*n*-butylstannan **89** und 32 mg (0.028 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) in 5 ml wasserfreiem DMF wird 5 h bei 115–120 °C unter N₂-Atmosphäre gerührt. Man fällt mit 60 ml Diethylether. Das mit 30 ml Diethylether gewaschene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 30 g Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/Ethanol (100/1) gereinigt und die Produktfraktionen nach der **AAV 11** weiter aufgearbeitet. Durch Heißextraktion mit 20 ml Ethanol und Trocknen i. Vak. (3 d) erhält man 288 mg (47 %) **93** als feine grüne Kristalle vom Schmp. 296–297 °C.

¹H-NMR:

δ = 1.74 (s, 12 H, 13-, 13'-, 14-, 14'-H), 3.67 (s, 6 H, 12-, 12'-H), 6.46 (d, $^3J_{10,11}$ = 13.5 Hz, 2 H, 10-, 10'-H), 7.16–7.18 (m, 2 H, 17-, 17'-H), 7.48 (d, $^3J_{7,6}$ = 8.4 Hz, 2 H, 7-, 7'-H), 7.57–7.60 (m, 4 H, 16-, 16'-, 18-, 18'-H), 7.72 (dd, $^3J_{6,7}$ = 8.4, $^4J_{6,4}$ = 1.6 Hz, 2 H, 6-, 6'-H), 7.95 (d, $^4J_{4,6}$ = 1.6 Hz, 2 H, 4-, 4'-H), 8.33 (t, $^3J_{11,10}$ = 13.5 Hz, 1 H, 11-H).

¹³C-NMR:

δ = 27.2 (q, C-13, -13', -14, -14'), 31.5 (q, C-12, -12'), 48.9 (s, C-3, -3'), 103.2 (d, C-10, -10'), 112.0 (d, C-7, -7', 7.48^{CHC}), 119.5 (d, C-4, -4', 7.95^{CHC}, 7.72^{COL}), 124.0 (d, C-16, -16', 7.59^{CHC}, 7.57^{COL}), 125.81 (d, C-18, -18', 7.57^{CHC}, 7.59^{COL}), 125.84 (d, C-6, -6', 7.72^{CHC}, 7.95^{COL}), 128.6 (d, C-17, -17', 7.17^{CHC}), 131.1 (s, C-5, -5', [7.48, 7.59]^{COL}), 141.5 (s, C-9, -9', [1.74, 7.48]^{COL}), 142.1 (s, C-8, -8', [3.67, 7.72, 7.95]^{COL}),

Die Zuordnung der Signale für C-16, -16' und C-18, -18' ist unsicher. Die Signale können auch vertauscht sein.

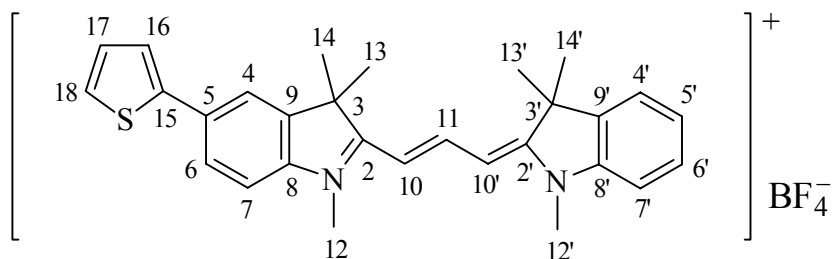
neg.: 695 (6) $[\text{Kat}^+ + 2 \text{BF}_4^-, 2 \text{ } ^{11}\text{B}]$, 694 (1.5) $[\text{Kat}^+ + 2 \text{BF}_4^-, \text{ } ^{10}\text{B}, \text{ } ^{11}\text{B}]$, 87 (100) $[\text{BF}_4^-, \text{ } ^{11}\text{B}]$, 86 (25) $[\text{BF}_4^-, \text{ } ^{10}\text{B}]$.

$$\lambda_{\max}(\epsilon_{\max}) = 284 \text{ nm (17 200)}, 294 \text{ (17 500)}, 324 \text{ (20 000)}, 532 \text{ (sh, 52 400)}, 566 \text{ (102 000)}, 580 \text{ (sh, 104 400)}, 596 \text{ (121 800)}.$$

$\tilde{\nu} = 3108 \text{ cm}^{-1}$, 3069, 3051, 3037, 3020 (vw, C-H, arom.), 2971, 2931 (w, C-H, aliph.), 2893, 2875, 2862, 2851 (vw, C-H, NCH₃), 1558 (vs, C=C, arom.), 1463 (vs, C-H, aliph.), 1407 (s), 1393 (vs), 1272 (m), 1206 (s), 1172 (s), 1116 (vs), 1087 (m), 1058 (s, BF₄⁻), 1035 (s), 926 (m), 826 (m), 698 (m), 629 (w).

C₃₃H₃₃BF₄N₂S₂ (608.6): ber. C 65.13 H 5.47 N 4.60
gef. C 65.19 H 5.22 N 4.36

(5-[2-Thienyl]-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-(1',3',3'-trimethyl-indolin-2'-yl)-trimethinium-tetrafluoroborat (94)



Die Reaktionsdurchführung, Reinigung und Aufarbeitung erfolgen nach **AAV 11**. Eine Mischung aus 0.523 g (1.00 mmol) **30b**, 0.52 g (1.4 mmol) 2-Thiophen-tri-*n*-butylstannan **89** und 17.5 mg (0.015 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) in 5 ml wasserfreiem DMF wird 6 h bei 115–120 °C unter N₂-Atmosphäre gerührt. Man fällt mit 75 ml Diethylether. Das gewaschene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 30 g Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/Ethanol (100/1) gereinigt und die Produktfraktionen nach der **AAV 11** weiter aufgearbeitet. Durch Heißextraktion mit 20 ml Ethanol und Trocknen i. Vak. (3 d) erhält man 242 mg (46 %) **94** als fahlgrne Blättchen vom Schmp. 250–251 °C.

¹H-NMR:

δ = 1.70 (s, 6 H, 13', 14'-H), 1.74 (s, 6 H, 13-, 14-H), 3.65 (s, 3 H, 12-H), 3.66 (s, 3 H, 12'-H), 6.44 (d, ³*J*_{10,11} = 13.4 Hz, 1 H, 10-H), 6.47 (d, ³*J*_{10',11} = 13.5 Hz, 1 H, 10'-H), 7.16–7.18 (m, 1 H, 17-H), 7.29–7.33 (m, 1 H, 5'-H), 7.43–7.48 (m, 3 H, 7-, 6', 7'-H), 7.56–7.60 (m, 2 H, 16-, 18-H), 7.64 ("d", 1 H, 4'-H), 7.71 (dd, ³*J*_{6,7} = 8.3, ⁴*J*_{6,4} = 1.7 Hz, 1 H, 6-H), 7.94 (d, ⁴*J*_{4,6} = 1.7 Hz, 1 H, 4-H), 8.34 ("t", 1 H, 11-H).

¹³C-NMR:

δ = 27.2 (q, C-13, -13', -14, -14', [1.70, 1.74]^{CHC}), 31.3 (q, C-12', 3.66^{CHC}), 31.4 (q, C-12, 3.65^{CHC}), 48.8 (s, C-3), 48.9 (s, C-3'), 102.8 (d, C-10, 6.44^{CHC}), 103.0 (d, C-10', 6.47^{CHC}), 111.5 (d, C-7', 7.48^{CHC}, 7.31^{COL}), 111.8 (d, C-7, 7.48^{CHC}), 119.5 (d, C-4, 7.94^{CHC}, 7.71^{COL}), 122.3 (d, C-4', 7.64^{CHC}, 7.47^{COL}), 123.9 (d, C-16, 7.60^{CHC}), 125.2 (d, C-5', 7.31^{CHC}, 7.48^{COL}), 125.7 (d, C-18, 7.57^{CHC}, 7.60^{COL}), 125.8 (d, C-6, 7.71^{CHC},

7.94^{COL}), 128.5 (d, C-6', 7.47^{CHC}, 7.64^{COL} und d, C-17, 7.17^{CHC}), 131.0 (s, C-5, 7.48^{COL}), 140.5 (s, C-9', [1.70, 7.31]^{COL}), 141.5 (s, C-9, [1.74, 7.48]^{COL}), 142.1 (s, C-8, [3.65, 7.71, 7.94]^{COL}), 142.6 (s, C-8', [3.66, 7.47, 7.64]^{COL}), 142.9 (s, C-15, [7.17, 7.57]^{COL}), 149.2 (d, C-11, 8.34^{CHC}), 173.8 (s, C-2, [1.74, 3.65]^{COL}), 174.4 (s, C-2', [1.70, 3.66]^{COL}).

Die Zuordnung der Signale für C-16 und C-18 ist unsicher. Die Signale können auch vertauscht sein.

MS (FAB): [Kat⁺ (C₂₉H₃₁N₂S⁺)] = 439.3 u; ¹¹BF₄⁻ = 87 u.

m/z (%): pos.: 965 (0.15) [2 Kat⁺ + BF₄⁻, ¹¹B], 439 (100) [Kat⁺], 424 (14) [Kat⁺ - CH₃], 409 (8) [Kat⁺ - 2 CH₃].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 282 nm (12 800), 316 (14 000), 332 (sh, 9 000), 540 (sh, 89 800), 548 (sh, 93 000), 554 (sh, 95 800), 572 (115 400).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3077 cm⁻¹ (w, C-H, arom.), 2969, 2929, 2902 (w, C-H, aliph.), 2894, 2860 (w, C-H, NCH₃), 1617 (m, C \equiv N), 1557 (vs, C=C, arom.), 1468, 1458, 1453 (vs, C-H, aliph.), 1408 (m), 1390 (vs), 1378 (s), 1265 (m), 1230 (m), 1199 (s), 1173 (s), 1162 (m), 1111 (vs), 1073 (s), 1057 (s, BF₄⁻), 1036 (s), 1017 (s), 956 (m), 947 (m), 923 (s), 855 (m), 825 (m, zwei benachb. arom. C-H), 795 (m), 763 (m), 734 (m), 694 (m), 673 (m).

C₂₉H₃₁BF₄N₂S (526.5): ber. C 66.16 H 5.94 N 5.32

gef. C 66.22 H 5.95 N 5.17

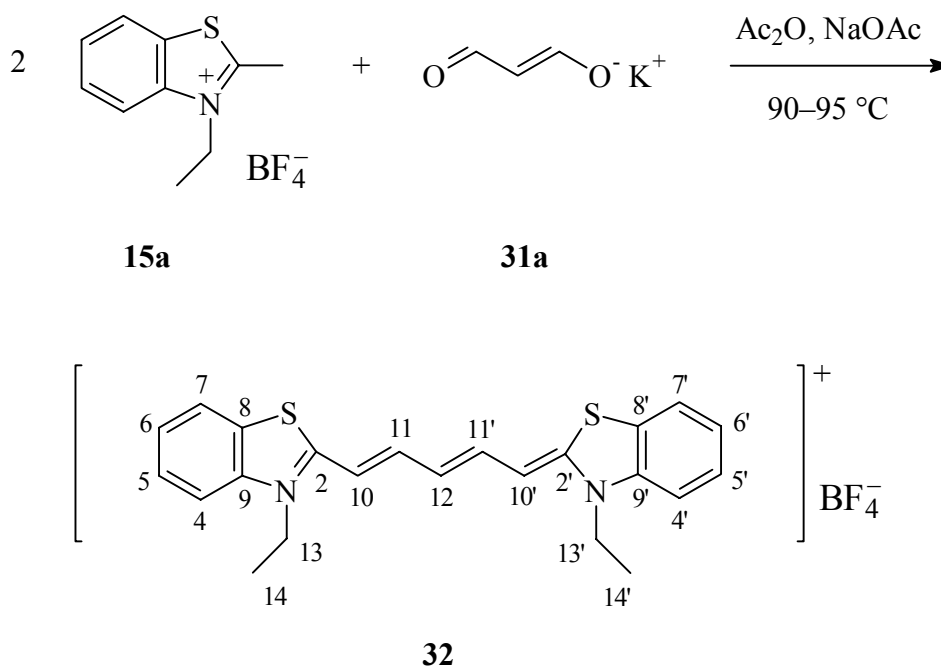
6.6. Pentamethin-Cyanine

Unter dem Aspekt der fehlenden analytischen Daten in den Patenten^[96a–f] von evtl. doch bereits bekannten Verbindungen sind alle selbst hergestellten endgruppenhalogenierten Derivate des Indodicarbocyanins vollständig charakterisiert worden.

Das Thiadicarbocyanin **32** ist literaturbekannt^[99].

6.6.1. Ein Thiadicarbocyanin

Bis(3-ethyl-benzothiazol-2-yl)-pentamethinium-tetrafluoroborat (**32**)^[99]



Das nach **AAV 6** aus 2.12 g **15a** und 0.445 g Kaliummalonaldehyd^[101] **31a** erhaltene Produkt wird in 250 ml heißem Aceton gelöst. Die Lösung läßt man in eine ca. 60 °C warme Lösung von 7.5 g Natriumtetrafluoroborat in 150 ml Wasser einfließen und ca. 70 % des Acetons am Rotationverdampfer abdestillieren. Mit den abfiltrierten Kristallen wird dieser Arbeitsschritt mit reinem Wasser wiederholt und die ausgefallenen Kristalle erneut abgesaugt. Durch Umkristallisation aus Methanol und anschließendem Trocknen des

Farbstoffs i. Vak. (2 d) werden 1.01 g (52 %) **32** als feine blaue Kristalle vom Schmp. 272–274 °C erhalten.

Keine Litaraturangaben zu Ausbeute und Schmelzpunkt verfügbar.

¹H-NMR:

δ = 1.30 (t, $^3J_{14,13}$ = 7.1 Hz, 6 H, 14-, 14'-H), 4.35 (q, $^3J_{13,14}$ = 7.1 Hz, 4 H, 13-, 13'-H), 6.43 (t, $^3J_{12,11}$ = 12.4 Hz, 1 H, 12-H), 6.50 (d, $^3J_{10,11}$ = 13.1 Hz, 2 H, 10-, 10'-H), 7.34–7.37 (m, 2 H, 6-, 6'-H), 7.50–7.54 (m, 2 H, 5-, 5'-H), 7.67–7.74 (m, 4 H, 4-, 4'-, 11-, 11'-H), 7.96 ("d", 2 H, 7-, 7'-H).

¹³C-NMR:

δ = 12.6 (q, C-14, -14'), 41.2 (t, C-13, -13'), 100.0 (d, C-10, -10'), 113.0 (d, C-4, -4'), 120.9 (d, C-12), 123.0 (d, C-7, -7'), 124.9 (d, C-6, -6'), 125.4 (s, C-8, -8'), 127.9 (d, C-5, -5'), 140.9 (s, C-9, -9'), 150.4 (d, C-11), 163.1 (s, C-2, -2').

MS (FAB): [Kat⁺ (C₂₃H₂₃N₂S₂⁺)] = 391.2 u; ¹¹BF₄[−] = 87 u; M⁺· = 478.2 u (¹¹B).

m/z (%): pos.: 869 (0.7) [2 Kat⁺ + BF₄[−], 4 ³²S, ¹¹B], 478 (7) [M⁺·, 2 ³²S, ¹¹B], 393 (14) [Kat⁺, ³²S, ³⁴S], 391 (100) [Kat⁺, 2 ³²S], 362 (6) [Kat⁺ - C₂H₅, 2 ³²S], 333 (4) [Kat⁺ - 2 C₂H₅, 2 ³²S].

UV/Vis (CF₃CH₂OH):

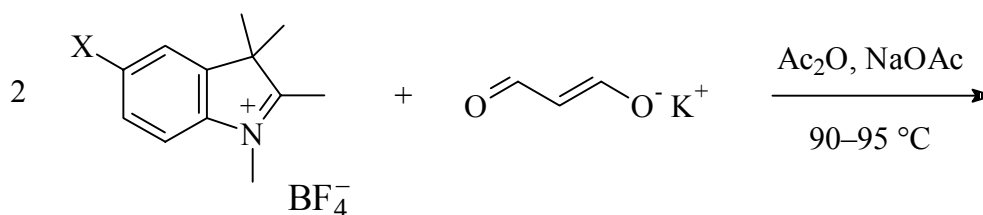
λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 244 nm (sh, 9 200), 324 (17 200), 338 (8 700), 594 (sh, 74 300), 608 (sh, 86 100), 644 (289 500).

C₂₃H₂₃BF₄S₂N₂ (478.4): ber. C 57.74 H 4.85 N 5.86

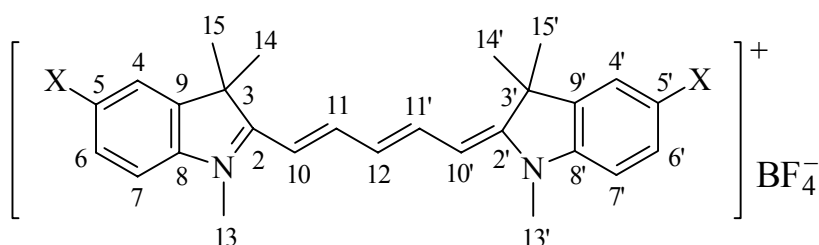
gef. C 57.64 H 4.83 N 5.58

Die Verbindung ist literaturbekannt^[99]. Zur Bestimmung der nichtlinear optischen Eigenschaften dritter Ordnung mußte jedoch möglichst ein elementaranalysenreines Produkt vorliegen. Um dies zu gewährleisten, wurde eine vollständige Charakterisierung (mit Ausnahme des IR-Spektrums) durchgeführt.

6.6.2. Aufbausynthesen zu symmetrischen Indodicarbocyaninen



	5a	5c	5d	31a
X	H	Br	I	



	33a	33b	33c
X	H	Br	I

Bis(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-pentamethinium-tetrafluoroborat (33a)^[99]

Das nach **AAV 6** aus 2.09 g **5a** und 0.445 g Kaliummalonaldehyd^[101] **31a** erhaltene Produkt wird analog zu **32** gereinigt. Man erhält 1.29 g (68 %) **33a** als blaugrünen watteartigen Feststoff vom Schmp. 258–261 °C.

Keine Litaraturangaben zu Ausbeute und Schmelzpunkt verfügbar.

¹H-NMR:

δ = 1.67 (s, 12 H, 14-, 14'-, 15-, 15'-H), 3.60 (s, 6 H, 13-, 13'-H), 6.26 (d, $^3J_{10,11} = 13.9$ Hz, 2 H, 10-, 10'-H), 6.54 (t, $^3J_{12,11} = 12.4$ Hz, 1 H, 12-H), 7.22–7.26 (m, 2 H, 5-, 5'-H), 7.37–7.42 (m, 4 H, 6-, 6'-, 7-, 7'-H), 7.60 ("d", 2 H, 4-, 4'-H), 8.31 ("t", 2 H, 11-, 11'-H).

¹³C-NMR:

δ = 27.0 (q, C-14, -14', -15, -15'), 31.0 (q, C-13, -13'), 48.8 (s, C-3, -3'), 103.1 (d, C-10, -10'), 110.9 (d, C-7, -7'), 122.2 (d, C-4, -4'), 124.6 (d, C-5, -5'), 125.1 (d, C-12), 128.3 (d, C-6, -6'), 140.9 (s, C-9, -9'), 142.7 (s, C-8, -8'), 153.9 (d, C-11, -11'), 173.1 (s, C-2, -2').

MS (FAB): $[\text{Kat}^+ (\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_2^+)] = 383.2 \text{ u}$; $^{11}\text{BF}_4^- = 87 \text{ u}$; $\text{M}^{+\cdot} = 470.2 \text{ u}$ (^{11}B).

m/z (%): pos.: 853 (0.7) $[2 \text{ Kat}^+ + \text{BF}_4^-, ^{11}\text{B}]$, 470 (5) $[\text{M}^{+\cdot}, ^{11}\text{B}]$, 383 (100) $[\text{Kat}^+]$, 368 (11) $[\text{Kat}^+ - \text{CH}_3]$, 353 (7) $[\text{Kat}^+ - 2 \text{ CH}_3]$.

UV/Vis (MeOH):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{max}}) = 286 \text{ nm} (7\,400)$, $318 (6\,100)$, $328 (6\,100)$, $366 (2\,700)$, $558 (\text{sh}, 24\,400)$, $604 (\text{sh}, 92\,300)$, $638 (230\,000)$.

Die Verbindung ist literaturbekannt^[99].

Bis(5-brom-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-pentamethinium-tetrafluoroborat (33b)

Das nach **AAV 6** aus 2.72 g **5c** und 0.445 g Kaliummalonaldehyd^[101] **31a** gewonnene Produkt wird in 200 ml heißem Aceton gelöst. Die Lösung läßt man in eine ca. 60 °C warme Lösung von 5 g Natriumtetrafluoroborat in 100 ml Wasser einfließen und ca. 70 % des Acetons am Rotationverdampfer abdestillieren. Mit den abfiltrierten Kristallen wird dieser Arbeitsschritt mit reinem Wasser wiederholt und die ausgefallenen Kristalle erneut abgesaugt. Durch Heißextraktion mit 20 ml Methanol und anschließendem Trocknen des ausgefallenen Farbstoffs i. Vak. (5 d) erhält man 1.45 g (57 %) **33b** als feine fahlgrüne Kristalle vom Schmp. 282–283 °C.

¹H-NMR:

δ = 1.67 (s, 12 H, 14-, 14', 15-, 15'-H), 3.58 (s, 6 H, 13-, 13'-H), 6.25 (d, $^3J_{10,11} = 13.9$ Hz, 2 H, 10-, 10'-H), 6.52 (t, $^3J_{12,11} = 12.4$ Hz, 1 H, 12-H), 7.34 (d, $^3J_{7,6} = 8.5$ Hz, 2 H, 7-, 7'-H), 7.57 (dd, $^3J_{6,7} = 8.5$, $^4J_{6,4} = 1.9$ Hz, 2 H, 6-, 6'-H), 7.91 (d, $^4J_{4,6} = 1.9$ Hz, 2 H, 4-, 4'-H), 8.30 ("t", 2 H, 11-, 11'-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.7 (q, C-14, -14', -15, -15'), 31.2 (q, C-13, -13'), 49.0 (s, C-3, -3'), 103.6 (d, C-10, -10'), 112.8 (d, C-7, -7'), 116.9 (s, C-5, -5'), 125.6 (d, C-4, -4') und (d, C-12), 131.0 (d, C-6, -6'), 142.1 (s, C-8, -8'), 143.4 (s, C-9, -9'), 154.3 (d, C-11, -11'), 172.9 (s, C-2, -2').

MS (FAB): $[\text{Kat}^+ (\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{Br}_2\text{N}_2^+)] = 539.2$ u; $^{11}\text{BF}_4^- = 87$ u; $\text{M}^{+\cdot} = 628.2$ u (^{11}B).

m/z (%): pos.: 628 (5) $[\text{M}^{+\cdot}, ^{81}\text{Br}, ^{79}\text{Br}, ^{11}\text{B}]$, 543 (50) $[\text{Kat}^+, 2 ^{81}\text{Br}]$, 541 (100) $[\text{Kat}^+, ^{81}\text{Br}, ^{79}\text{Br}]$, 539 (55) $[\text{Kat}^+, 2 ^{79}\text{Br}]$, 526 (10) $[\text{Kat}^+ - \text{CH}_3, ^{81}\text{Br}, ^{79}\text{Br}]$, 511 (6) $[\text{Kat}^+ - 2 \text{CH}_3, ^{81}\text{Br}, ^{79}\text{Br}]$.

UV/Vis (MeOH):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{max}}) = 254$ nm (6 900), 290 (7 100), 334 (8 100), 596 (sh, 85 600), 610 (sh, 96 900), 652 (241 700).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3092$ cm^{-1} , 3074, 3054 (vw, C-H, arom.), 2966, 2925 (vw, C-H, aliph.), 2861 (vw, C-H, NCH₃), 1501 (vs, C=C, arom.), 1470 (vs), 1457 (vs, C-H, aliph.), 1420 (s, C-H, aliph.), 1352 (s), 1326 (s), 1218 (m), 1165 (vs), 1101 (vs), 1079 (vs), 1031 (s), 924 (m), 810 (m, zwei benachb. arom. C-H), 719 (m), 664 (m).

$\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{BBBr}_2\text{F}_4\text{N}_2$ (628.2): ber. C 51.63 H 4.65 N 4.46
gef. C 51.37 H 4.44 N 4.20

Bis(5-iod-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-pentamethinium-tetrafluoroborat (33c)

Das nach AAV 6 aus 3.10 g **5d** und 0.445 g Kaliummalonaldehyd^[101] **31a** erhaltene Produkt wird in 200 ml Dichlormethan aufgenommen und nacheinander je zweimal mit 100 ml 15proz. wässriger Natriumtetrafluoroboratlösung und 100 ml dest. Wasser geschüttelt. Den vom Dichlormethan befreiten Feststoff läßt man 3 h i. Vak. trocknen. Durch zweimalige Heißeextraktion mit je 25 ml Methanol und anschließendem Trocknen des ausgefallenen Farbstoffs i. Vak. (2 d) werden 1.61 g (55 %) **33c** als feine grüne Kristalle vom Schmp. 290–291 °C erhalten.

¹H-NMR:

δ = 1.63 (s, 12 H, 14-, 14'-, 15-, 15'-H), 3.57 (s, 6 H, 13-, 13'-H), 6.21 (d, $^3J_{10,11}$ = 13.9 Hz, 2 H, 10-, 10'-H), 6.48 (t, $^3J_{12,11}$ = 12.4 Hz, 1 H, 12-H), 7.20 (d, $^3J_{7,6}$ = 8.4 Hz, 2 H, 7-, 7'-H), 7.71 (dd, $^3J_{6,7}$ = 8.4, $^4J_{6,4}$ = 1.5 Hz, 2 H, 6-, 6'-H), 8.01 (d, $^4J_{4,6}$ = 1.5 Hz, 2 H, 4-, 4'-H), 8.27 ("t", 2 H, 11-, 11'-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.7 (q, C-14, -14', -15, -15'), 31.1 (q, C-13, -13'), 48.8 (s, C-3, -3'), 88.8 (s, C-5, -5'), 103.5 (d, C-10, -10'), 113.2 (d, C-7, -7'), 125.5 (d, C-12), 131.0 (d, C-4, -4'), 136.8 (d, C-6, -6'), 142.6 (s, C-8, -8'), 143.5 (s, C-9, -9'), 154.2 (d, C-11, -11'), 172.6 (s, C-2, -2').

MS (FAB): [Kat⁺ (C₂₇H₂₉I₂N₂⁺)] = 635.2 u;

m/z (%): pos.: 635 (100) [Kat⁺].

UV/Vis (MeOH):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 258 nm (8 100), 292 (7 300), 338 (8 400), 612 (sh, 97 800), 652 (248 900), 656 (240 200), wahrscheinlich ein Artefakt.

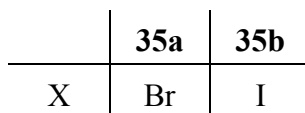
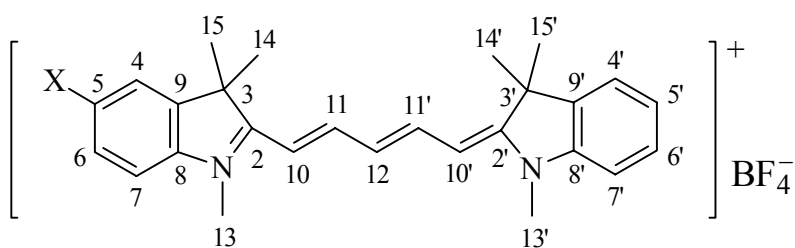
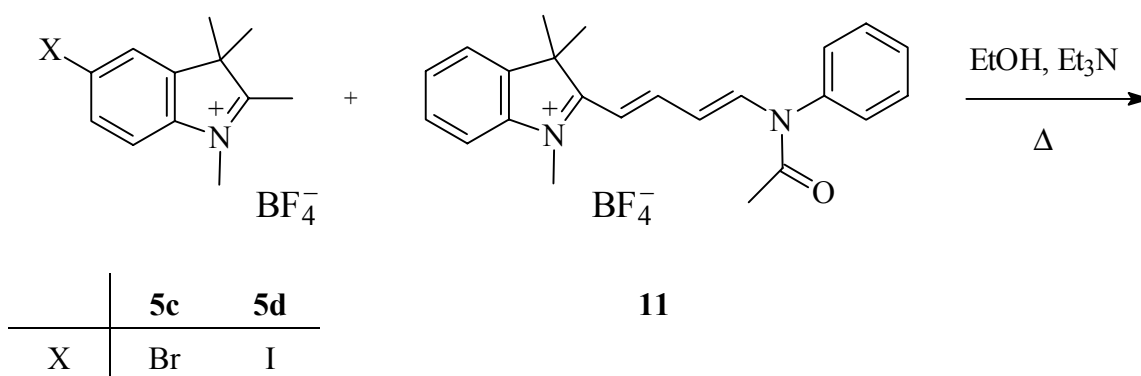
IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3062 cm⁻¹, 3053, 3047 (vw, C-H, arom.), 2967, 2927 (vw, C-H, aliph.), 2872, 2858 (vw, C-H, NCH₃), 1496 (s, C=C, arom.), 1469, 1457 (vs, C-H, aliph.), 1416 (s, C-

H, aliphat.), 1350 (vs), 1324 (s), 1216 (m), 1164 (vs), 1097 (vs, C-I), 1080 (vs), 1033 (s), 1000 (s), 925 (m), 886 (m), 807 (m, zwei benachb. aromat. C-H), 719 (m), 657 (m).

$C_{27}H_{29}BF_4I_2N_2$ (722.1): ber. C 44.91 H 4.05 N 3.88
 gef. C 44.82 H 4.05 N 3.66

6.6.3. Aufbausynthesen zu unsymmetrischen Indodicarbocyaninen



(5-Brom-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-(1',3',3'-trimethylindolin-2'-yl)-pentamethinium-tetrafluoroborat (35a)

Nach **AAV 4** werden aus 1.70 g **5c** und 2.16 g **11** durch Heißextraktion mit 30 ml Ethanol und anschließendem Trocknen i. Vak. 1.79 g (65 %) **35a** als feine blaue Kristalle vom Schmp. 282–284 °C gewonnen.

¹H-NMR:

δ = 1.64 (s, 12 H, 14-, 14'-, 15-, 15'-H), 3.54 (s, 3 H, 13-H), 3.65 (s, 3 H, 13'-H), 6.15 (d, $^3J_{10,11}$ = 13.7 Hz, 1 H, 10-H), 6.31 (d, $^3J_{10',11'}$ = 14.0 Hz, 1 H, 10'-H), 6.50 ("t", 1 H, 12-H), 7.24–7.29 (m, 2 H, 5'-, 7-H), 7.38–7.44 (m, 2 H, 6'-, 7'-H), 7.52 (dd, $^3J_{6,7}$ = 8.5, $^4J_{6,4}$ = 1.9 Hz, 1 H, 6-H), 7.62 ("d", 1 H, 4'-H), 7.85 (d, $^4J_{4,6}$ = 1.9 Hz, 1 H, 4-H), 8.22–8.33 (m, 2 H, 11-, 11'-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.77 (q, C-14', -15', 1.64^{CHC}), 26.85 (q, C-14, -15, 1.64^{CHC}), 30.9 (q, C-13, 3.54^{CHC}), 31.3 (q, C-13', 3.65^{CHC}), 48.6 (s, C-3, [1.64, 6.15]^{COL}), 49.1 (s, C-3', [1.64, 6.31]^{COL}), 102.6 (d, C-10, 6.15^{CHC}), 104.2 (d, C-10', 6.31^{CHC}), 111.4 (d, C-7', 7.43^{CHC}, 7.26^{COL}), 112.3 (d, C-7, 7.28^{CHC}), 116.3 (s, C-5, 7.28^{COL}), 122.3 (d, C-4', 7.62^{CHC}, 7.40^{COL}), 125.1 (d, C-5', 7.26^{CHC}, 7.43^{COL}), 125.3 (d, C-12, 6.50^{CHC}), 125.5 (d, C-4, 7.85^{CHC}, 7.52^{COL}), 128.3 (d, C-6', 7.40^{CHC}, 7.62^{COL}), 130.9 (d, C-6, 7.52^{CHC}, 7.85^{COL}), 141.2 (s, C-9', [1.64, 7.26]^{COL}), 142.3 (s, C-8, [3.54, 7.52, 7.85]^{COL}), 142.6 (s, C-8', [3.65, 7.33, 7.62]^{COL}), 143.1 (s, C-9, [1.64, 7.28]^{COL}), 153.4 (d, C-11, 8.25^{CHC}), 154.6 (d, C-11', 8.30^{CHC}), 171.6 (s, C-2, [1.64, 3.54]^{COL}), 174.2 (s, C-2', [1.64, 3.65]^{COL}).

Die Zuordnung der Signale für C-11 und C-11' kann auch vertauscht richtig sein.

MS (FAB): [Kat⁺ (C₂₇H₃₀BrN₂⁺)] = 461.2 u; ¹¹BF₄[−] = 87 u; M⁺⁺ = 548.2 u (¹¹B).

m/z (%): pos.: 550 (1.6) [M⁺⁺, ⁸¹Br, ¹¹B], 548 (1.5) [M⁺⁺, ⁷⁹Br, ¹¹B], 463 (96) [Kat⁺, ⁸¹Br], 461 (100) [Kat⁺, ⁷⁹Br], 448 (11) [Kat⁺ - CH₃, ⁸¹Br], 446 (9) [Kat⁺ - CH₃, ⁷⁹Br].

UV/Vis (MeOH):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 264 nm (5 900), 286 (6 700), 320 (7 000), 330 (6 900), 552 (sh, 20 600), 606 (sh, 92 400), 640 (221 000).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3051 cm^{-1} , 3045, 3036 (w, C-H, aromat.), 2970, 2927 (w, C-H, aliphat.), 2871, 2857 (w, C-H, NCH₃), 1503 (vs, C=C, aromat.), 1475, 1460 (vs, C-H, aliphat.), 1422 (m, C-H, aliphat.), 1357 (s), 1334 (s), 1216 (m), 1181 (s), 1168 (vs), 1099 (vs), 1083 (vs), 1036 (s), 1018 (s), 926 (m), 796 (m), 718 (m), 664 (w).

C₂₇H₃₀BBrF₄N₂ (549.3): ber. C 59.04 H 5.51 N 5.10
gef. C 59.06 H 5.63 N 4.90

(5-Iod-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-(1',3',3'-trimethylindolin-2'-yl)-pentamethinium-tetrafluoroborat (35b)

Nach **AAV 4** werden aus 1.93 g **5d** und 2.16 g **10** durch Heißextraktion mit 30 ml Ethanol und anschließendem Trocknen i. Vak. 2.08 g (70 %) **35b** als feine goldgrne Kristalle vom Schmp. 257–258 °C erhalten.

¹H-NMR:

δ = 1.65 (s, 6 H, 14-, 15-H), 1.66 (s, 6 H, 14'-, 15'-H), 3.53 (s, 3 H, 13-H), 3.64 (s, 3 H, 13'-H), 6.17 (d, ³*J*_{10,11} = 13.7 Hz, 1 H, 10-H), 6.32 (d, ³*J*_{10',11'} = 14.0 Hz, 1 H, 10'-H), 6.52 ("t", 1 H, 12-H), 7.16 (d, ³*J*_{7,6} = 8.4 Hz, 1 H, 7-H), 7.25–7.29 (m, 1 H, 5'-H), 7.40–7.44 (m, 2 H, 6'-, 7'-H), 7.63 ("d", 1 H, 4'-H), 7.70 (dd, ³*J*_{6,7} = 8.4, ⁴*J*_{6,4} = 1.7 Hz, 1 H, 6-H), 7.99 (d, ⁴*J*_{4,6} = 1.7 Hz, 1 H, 4-H), 8.24–8.36 (m, 2 H, 11-, 11'-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.8 (q, C-14', -15', 1.66^{CHC}), 26.9 (q, C-14, -15, 1.65^{CHC}), 30.8 (q, C-13, 3.53^{CHC}), 31.3 (q, C-13', 3.64^{CHC}), 48.5 (s, C-3, [1.65, 6.17]^{COL}), 49.1 (s, C-3', [1.66, 6.32]^{COL}),

88.1 (s, C-5, 7.16^{COL}), 102.5 (d, C-10, 6.17^{CHC}), 104.2 (d, C-10', 6.32^{CHC}), 111.4 (d, C-7', 7.43^{CHC}, 7.27^{COL}), 112.8 (d, C-7, 7.16^{CHC}), 122.3 (d, C-4', 7.63^{CHC}, 7.41^{COL}), 125.1 (d, C-5', 7.27^{CHC}, 7.43^{COL}), 125.4 (d, C-12, 6.52^{CHC}), 128.4 (d, C-6', 7.41^{CHC}, 7.63^{COL}), 131.0 (d, C-4, 7.99^{CHC}, 7.70^{COL}), 136.7 (d, C-6, 7.70^{CHC}, 7.99^{COL}), 141.2 (s, C-9', [1.66, 7.27]^{COL}), 142.6 (s, C-8', [3.64, 7.41, 7.63]^{COL}), 142.8 (s, C-8, [3.53, 7.70, 7.99]^{COL}), 143.3 (s, C-9, [1.65, 7.16]^{COL}), 153.4 (d, C-11, 8.28^{CHC}), 154.6 (d, C-11', 8.33^{CHC}), 171.4 (s, C-2, [1.65, 3.53]^{COL}), 174.2 (s, C-2', [1.66, 3.64]^{COL}).

Die Zuordnung der Signale für C-11 und C-11' kann auch vertauscht richtig sein.

MS (FAB): $[\text{Kat}^+ (\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{IN}_2^+)] = 509.2 \text{ u}$; $^{11}\text{BF}_4^- = 87 \text{ u}$; $\text{M}^{+\cdot} = 596.2 \text{ u}$ (^{11}B).

m/z (%): pos.: 596 (4) $[\text{M}^{+\cdot}, ^{11}\text{B}]$, 509 (100) $[\text{Kat}^+]$, 494 (9) $[\text{Kat}^+ - \text{CH}_3]$, 479 (6) $[\text{Kat}^+ - 2 \text{CH}_3]$, 383 (4) $[\text{Kat}^+ - \text{I} + \text{H}]$.

neg.: 683 (6) $[\text{Kat}^+ + 2 \text{BF}_4^-, 2 ^{11}\text{B}]$, 682 (4) $[\text{Kat}^+ + 2 \text{BF}_4^-, ^{10}\text{B}, ^{11}\text{B}]$, 87 (100) $[\text{BF}_4^-, ^{11}\text{B}]$, 86 (25) $[\text{BF}_4^-, ^{10}\text{B}]$.

UV/Vis (MeOH):

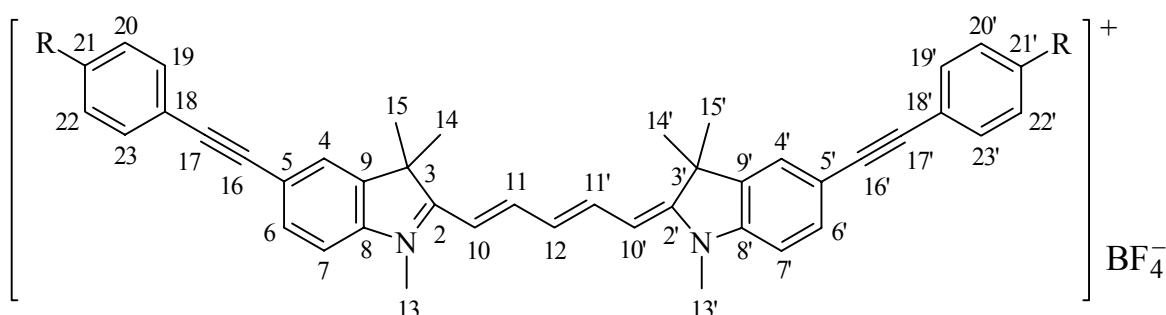
$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{max}}) = 268 \text{ nm} (6\,800)$, $288 (6\,900)$, $330 (7\,400)$, $562 (\text{sh}, 25\,600)$, $604 (\text{sh}, 88\,600)$, $642 (208\,600)$, wahrscheinlich ein Artefakt, $644 (211\,300)$.

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3047 \text{ cm}^{-1}$, 3040, 3018 (vw, C-H, arom.), 2970, 2929 (w, C-H, aliph.), 2867, 2856 (vw, C-H, NCH₃), 1498 (vs, C=C, arom.), 1475, 1458 (vs, C-H, aliph.), 1418 (m, C-H, aliph.), 1355 (vs), 1345 (s), 1330 (s), 1215 (s), 1165 (vs), 1096 (vs), 1082 (vs), 1034 (vs), 1017 (vs), 925 (s), 808 (m), 796 (s), 717 (m), 657 (w), 640 (w), 623 (w).

$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{BIF}_4\text{N}_2$ (596.3): ber. C 54.39 H 5.07 N 4.70
gef. C 54.20 H 5.15 N 4.45

6.6.4. Endgruppenphenylethinylierte Indodicarbocyanine durch Kupplung nach HAGIHARA



	74	75	76
R	H	CN	N(CH ₃) ₂

Bis(5-phenylethynyl-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-pentamethinium-tetrafluoroborat (74)

Die Reaktionsdurchführung, Reinigung und Aufarbeitung erfolgen nach **AAV 9**. Eine Mischung aus 722 mg (1.00 mmol) **33c**, 1.0 ml (7.1 mmol) wasserfreiem Triethylamin, 44 mg (0.063 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 26 mg (0.14 mmol) CuI und 327 mg (3.20 mmol) Phenylacetylen **62a** in 10 ml wasserfreiem DMF wird 6 h bei Raumtemp. unter N₂-Atmosphäre gerührt. Man fällt mit 60 ml Diethylether. Das gewaschene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 30 g Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/Ethanol (50/1) gereinigt und die Produktfraktionen nach der **AAV 9** weiter aufgearbeitet. Nach zweimaliger Heißextraktion mit jeweils 20 ml Methanol und anschließender Trocknung i. Vak. bei 80 °C (2 d) erhält man 195 mg (29 %) **74** als blauviolett Pulver. Die Verbindung beginnt ab 168–170 °C zu sintern und bei ca. 198–200 °C zu schmelzen.

¹H-NMR:

δ = 1.70 (s, 12 H, 14-, 14'-, 15-, 15'-H), 3.63 (s, 6 H, 13-, 13'-H), 6.30 (d, $^3J_{10,11}$ = 13.9 Hz, 2 H, 10-, 10'-H), 6.56 (t, $^3J_{12,11}$ = 12.3 Hz, 1 H, 12-H), 7.42–7.47 (m, 8 H, 7-, 7'-, 20-, 20'-, 22-, 22'-, 21-, 21'-H), 7.52–7.55 (m, 4 H, 19-, 19'-, 23-, 23'-H), 7.60 (dd, $^3J_{6,7}$ = 8.2, $^4J_{6,4}$ = 1.4 Hz, 2 H, 6-, 6'-H), 7.87 (d, $^4J_{4,6}$ = 1.4 Hz, 2 H, 4-, 4'-H), 8.33 ("t", 2 H, 11-, 11'-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.8 (q, C-14, -14', -15, -15'), 31.2 (q, C-13, -13'), 48.7 (s, C-3, -3'), 89.6 (s, C-16, -16') und (s, C-17, -17'), 104.0 (d, C-10, -10'), 111.3 (d, C-7, -7'), 118.1 (s, C-5, -5'), 122.3 (s, C-18, -18'), 125.4 (d, C-4, -4'), 126.0 (d, C-12), 128.7 (d, C-21, -21'), 128.8 (d, C-20, -20', -22, -22'), 131.2 (d, C-19, -19', -23, -23'), 131.9 (d, C-6, -6'), 141.6 (s, C-9, -9'), 143.0 (s, C-8, -8'), 154.3 (d, C-11, -11'), 173.1 (s, C-2, -2').

MS (FAB): [Kat⁺ (C₄₃H₃₉N₂⁺)] = 583.3 u.

m/z (%): pos.: 583 (100) [Kat⁺], 568 (10) [Kat⁺ - CH₃], 553 (6) [Kat⁺ - 2 CH₃].

UV/Vis (MeOH):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 250 nm (sh, 26 000), 270 (25 700), 282 (25 400), 356 (27 200), 642 (sh, 110 800), 676 (234 200).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3053 cm⁻¹, 3034, 3024 (w, C-H, arom.), 2971, 2929 (w, C-H, aliph.), 2858 (w, C-H, NCH₃), 2198 (vw, C≡C), 1503 (vs, C=C, arom.), 1490, 1471 (vs, C-H, aliph.), 1354 (vs), 1327 (s), 1180 (vs), 1167 (vs), 1098 (vs), 1085 (vs), 1069 (s, BF₄⁻), 1036 (s), 937 (s), 892 (m, isol. arom. C-H), 821 (m, zwei benachb. arom. C-H), 786 (s), 756 (w), 725 (m, fünf benachb. arom. C-H), 691 (w, fünf benachb. arom. C-H).

C₄₃H₃₉BF₄N₂ (670.6): ber. C 77.02 H 5.86 N 4.18

gef. C 77.02 H 5.89 N 4.25

Bis(5-[4-cyanophenylethynyl]-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-pentamethinium-tetrafluoroborat (**75**)

Die Reaktionsdurchführung, Reinigung und Aufarbeitung erfolgen nach **AAV 9**. Eine Mischung aus 722 mg (1.00 mmol) **33c**, 1.0 ml (7.1 mmol) wasserfreiem Triethylamin, 44 mg (0.063 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 26 mg (0.14 mmol) CuI und 407 mg (3.20 mmol) 4-Cyanophenylacetylen **62f** in 10 ml wasserfreiem DMF wird 6 h bei Raumtemp. unter N₂-Atmosphäre gerührt. Man fällt mit 60 ml Diethylether. Das gewaschene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 30 g Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/Ethanol (50/1) gereinigt und die Produktfraktionen nach der **AAV 9** weiter aufgearbeitet. Nach zweimaliger Heißeextraktion mit jeweils 20 ml Methanol und anschließendem Trocknen i. Vak. bei 80 °C (4 d) erhält man 181 mg (25 %) grünschwarzes Pulver von **75**. Die Verbindung beginnt ab 208–211 °C zu sintern und bei ca. 229–230 °C zu schmelzen.

¹H-NMR:

δ = 1.69 (s, 12 H, 14-, 14', 15-, 15'-H), 3.63 (s, 6 H, 13-, 13'-H), 6.29 (d, $^3J_{10,11}$ = 13.8 Hz, 2 H, 10-, 10'-H), 6.53 (t, $^3J_{12,11}$ = 12.4 Hz, 1 H, 12-H), 7.45 (d, $^3J_{7,6}$ = 8.3 Hz, 2 H, 7-, 7'-H), 7.62 (dd, $^3J_{6,7}$ = 8.3, $^4J_{6,4}$ = 1.3 Hz, 2 H, 6-, 6'-H), 7.69 (AA'XX', N = 8.3 Hz, 4 H, 19-, 19', 23-, 23'-H), 7.89–7.91 (m, 6 H, 4-, 4', 20-, 20', 22-, 22'-H), 8.32 ("t", 2 H, 11-, 11'-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.8 (q, C-14, -14', -15, -15'), 31.3 (q, C-13, -13'), 48.7 (s, C-3, -3'), 88.3 (s, C-17, -17'), 93.8 (s, C-16, -16'), 104.3 (d, C-10, -10'), 110.7 (s, C-21, -21'), 111.5 (d, C-7, -7'), 117.1 (s, C-5, -5'), 118.4 (s, CN), 125.7 (d, C-4, -4'), 126.1 (d, C-12), 127.2 (s, C-18, -18'), 131.9 (d, C-19, -19', -23, -23'), 132.4 (d, C-6, -6'), 132.6 (d, C-20, -20', -22, -22'), 141.6 (s, C-9, -9'), 143.6 (s, C-8, -8'), 154.4 (d, C-11, -11'), 173.2 (s, C-2, -2').

MS (FAB): [Kat⁺ (C₄₅H₃₇N₄⁺)] = 633.3 u.

m/z (%): pos.: 633 (14) [Kat⁺], 154 (100) [NBA].

UV/Vis (MeOH):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 264 nm (36 600), 284 (36 400), 354 (sh, 27 900), 366 (35 400), 396 (sh, 11 900), 582 (sh, 28 700), 638 (sh, 117 600), 678 (274 100).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2965 cm^{-1} , 2928, 2925 (w, C-H, aliphat.), 2854 (w, C-H, NCH_3), 2221 und 2194 (m, $\text{C}\equiv\text{N}$ und $\text{C}\equiv\text{C}$), 1598 (m, $\text{C}=\text{C}$, aromat.), 1497 (vs, $\text{C}=\text{C}$, aromat.), 1459 (vs, C-H, aliphat.), 1349 (vs), 1326 (s), 1217 (m), 1164 (vs), 1132 (s), 1093 (vs), 1060 (vs, BF_4^-), 1031 (vs), 934 (vs), 890 (s), 838 (m, zwei benachb. aromat. C-H), 808 (s), 743 (s), 713 (m).

$\text{C}_{45}\text{H}_{37}\text{BF}_4\text{N}_4$ (720.6): ber. C 75.00 H 5.18 N 7.77

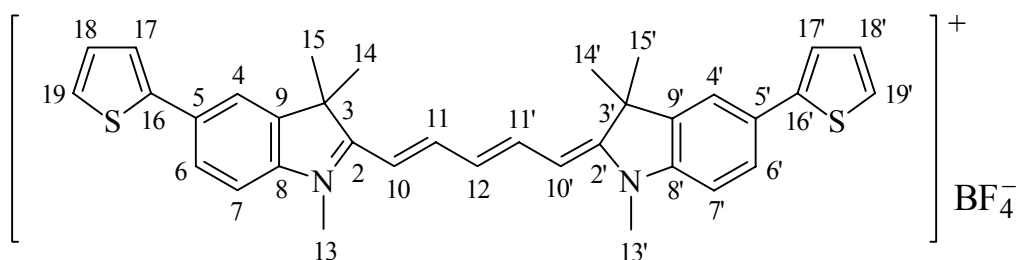
gef. C 74.99 H 5.32 N 7.67

Bis(5-[4-*N,N*-dimethylaminophenylethynyl]-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-pentamethinium-tetrafluoroborat (76)

Die Reaktionsdurchführung, Reinigung und Aufarbeitung erfolgen nach **AAV 9**. Eine Mischung aus 722 mg (1.00 mmol) **33c**, 1.0 ml (7.1 mmol) wasserfreiem Triethylamin, 44 mg (0.063 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 26 mg (0.14 mmol) CuI und 465 mg (3.20 mmol) 4-Dimethylamino-phenylacetylen **62e** in 10 ml wasserfreiem DMF wird 6 h bei Raumtemp. unter N_2 -Atmosphäre gerührt. Man fällt mit 60 ml Diethylether. Das gewaschene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 30 g Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/Ethanol (50/1) gereinigt und die Produktfraktionen nach der **AAV 9** weiter aufgearbeitet. Nach Heißextraktion mit jeweils 30 ml Methanol und anschließendem Trocknen i. Vak. bei 80 °C (2 d) erhält man 226 mg (30 %) dunkles grünes Pulver von **76**. Die Verbindung beginnt ab 255 °C zu sintern und sich schwarz zu färben.

6.6.5. Endgruppenheteroaryliertes Indodicarbocyanin durch Kupplung nach STILLE

Bis(5-[2-thienyl]-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-pentamethinium-tetrafluoroborat (**95**)



Die Reaktionsdurchführung, Reinigung und Aufarbeitung erfolgen nach **AAV 11**. Eine Mischung aus 0.629 mg (1.001 mmol) **33b**, 1.05 g (2.81 mmol) 2-Thiophen-tri-*n*-butylstannan **89** und 32 mg (0.028 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) in 5 ml wasserfreiem DMF wird 6 h bei 115–120 °C unter N₂-Atmosphäre gerührt. Man fällt mit 60 ml Diethylether. Das zweimal mit je 20 ml Diethylether gewaschene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 35 g Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/Ethanol (100/1) gereinigt und die Produktfraktionen nach der **AAV 11** weiter aufgearbeitet. Durch zweimalige Heißextraktion mit jeweils 20 ml Methanol und Trocknen des Farbstoffs i. Vak. (3 d) erhält man 267 mg (42 %) **95** als goldgrnes Pulver vom Schmp. 337–338 °C (Zers.).

¹H-NMR:

δ = 1.71 (s, 12 H, 14-, 14'-, 15-, 15'-H), 3.62 (s, 6 H, 13-, 13'-H), 6.27 (d, $^3J_{10,11}$ = 13.9 Hz, 2 H, 10-, 10'-H), 6.54 (t, $^3J_{12,11}$ = 12.4 Hz, 1 H, 12-H), 7.13–7.15 (m, 2 H, 18-, 18'-H), 7.40 (d, $^3J_{7,6}$ = 8.4 Hz, 2 H, 7-, 7'-H), 7.53–7.55 (m, 4 H, 17-, 17'-, 19-, 19'-H), 7.66 (dd, $^3J_{6,7}$ = 8.4, $^4J_{6,4}$ = 1.7 Hz, 2 H, 6-, 6'-H), 7.93 (d, $^4J_{4,6}$ = 1.7 Hz, 2 H, 4-, 4'-H), 8.32 ("t", 2 H, 11-H).

^{13}C -NMR:

$\delta =$ 26.9 (q, C-14, -14', -15, -15'), 31.2 (q, C-13, -13'), 48.8 (s, C-3, -3'), 103.7 (d, C-10, -10', 6.27^{CHC}), 111.4 (d, C-7, -7', 7.40^{CHC}), 119.5 (d, C-4, -4', 7.93^{CHC}), 123.7 (d, C-17, -17', 7.55^{CHC}), 125.5 (d, C-12, 6.54^{CHC}) und (d, C-19, -19', 7.54^{CHC}), 125.6 (d, C-6, -6', 7.66^{CHC}), 128.5 (d, C-18, -18', 7.14^{CHC}), 130.6 (s, C-5, -5'), 142.0 (s, C-9, -9'), 142.2 (s, C-8, -8'), 143.1 (s, C-16, -16'), 153.6 (d, C-11, 8.32^{CHC}), 172.7 (s, C-2, -2').

Die Zuordnung der Signale für C-17, -17' und C-19, -19' ist unsicher. Die Signale können auch vertauscht sein.

MS (FAB): $[\text{Kat}^+ (\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{S}_2^+)] = 547.3 \text{ u.}$

m/z (%): pos.: 547 (100) $[\text{Kat}^+]$, 532 (10) $[\text{Kat}^+ - \text{CH}_3]$, 517 (5) $[\text{Kat}^+ - 2 \text{CH}_3]$.

UV/Vis (MeOH):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{max}}) = 278 \text{ nm (15 600)}, 360 (17 300), 642 (\text{sh}, 117 800), 680 (212 700).$

IR (KBr):

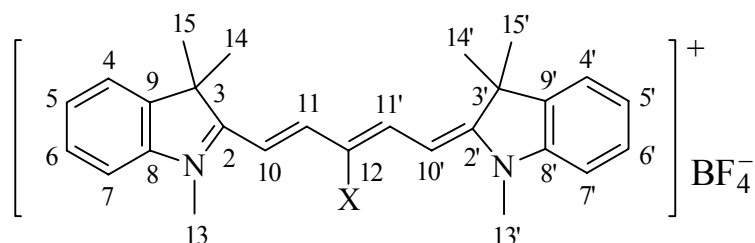
$\tilde{\nu} = 3117 \text{ cm}^{-1}$, 3107, 3099, 3076 (vw, C-H, arom.), 2972, 2929 (vw, C-H, aliph.), 1506, 1499 (vs, C=C, arom.), 1474, 1460 (vs, C-H, aliph.), 1368 (vs), 1349 (vs), 1327 (m), 1181 (s), 1163 (vs), 1101 (vs), 1085 (vs), 1051 (m, BF_4^-), 1037 (s), 926 (m), 810 (w, zwei benachb. arom. C-H), 724 (w), 622 (w).

$\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{BF}_4\text{N}_2\text{S}_2$ (634.6): ber. C 66.24 H 5.54 N 4.41

gef. C 66.11 H 5.69 N 4.32

6.6.6.1. Aufbausynthesen zu *meso*-halogenierten Indodicarbocyaninen

6.6.6.1. Aufbausynthesen zu *meso*-halogenierten Indodicarbocyaninen



X; M	
Br; Na	I; K
31b	31c
34a	34b

Die Darstellung erfolgt ohne Abweichung von der Primärliteratur^[83], und ähnlich wie in der **AAV 6** beschrieben. Die Reaktionstemp. beträgt 90–95 °C. Man erhält aus 13.05 g (50.0 mmol) **5a** und 4.49 g (26.0 mmol) Natrium-brommalonaldehyd^[102] **31b** nach zweimaliger Heißextraktion mit Benzol/Ethanol (7/1) und Trocknen i. Vak. 5.44 g (38 %) feine blaue Blättchen mit einem Schmp. von 229–230 °C (Lit.^[83]: 58 %; 231–232 °C).

¹H-NMR:

δ = 1.71 (s, 12 H, 14-, 14', 15-, 15'-H), 3.68 (s, 6 H, 13-, 13'-H), 6.30 (d, $^3J_{10,11}$ = 13.4 Hz, 2 H, 10-, 10'-H), 7.29–7.33 (m, 2 H, 5-, 5'-H), 7.42–7.46 (m, 2 H, 7-, 7'-H), 7.50 ("d", 2 H, 6-, 6'-H), 7.67 ("d", 2 H, 4-, 4'-H), 8.48 (d, $^3J_{11,10}$ = 13.4 Hz, 2 H, 11-, 11'-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.5 (q, C-14, -14', -15, -15'), 31.4 (q, C-13, -13'), 49.3 (s, C-3, -3'), 102.1 (d, C-10, -10'), 111.6 (d, C-7, -7'), 115.4 (s, C-12), 122.4 (d, C-4, -4'), 125.4 (d, C-5, -5'), 128.4 (d, C-6, -6'), 141.2 (s, C-9, -9'), 142.5 (s, C-8, -8'), 149.1 (d, C-11, -11'), 174.6 (s, C-2, -2').

UV/Vis (MeOH):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 286 nm (9 000), 324 (9 000), 336 (10 200), 552 (sh, 23 000), 556 (sh, 25 700), 594 (93 100), 636 (232 800).

12-Iod-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-pentamethinium-tetrafluoroborat (34b)^[82]

Die Darstellung erfolgt, unter kleinen Variationen bei der Reinigung, nach REICHARDT und HALBRITTER^[82].

7.05 g (27 mmol) **5a**, 3.52 g (15.0 mmol) Kalium-iodmalonaldehyd^[103] **31c** und 0.54 g (6.6 mmol) Natriumacetat werden in 100 ml Essigsäureanhydrid unter Rühren 1 h bei 80°C gehalten und die blaue Reaktionslösung anschließend auf 0 °C gekühlt. Man wäscht auf dem Filter jeweils mit ca. 50 ml Wasser, Methanol und Diethylether. Das verbleibende Rohprodukt enthält neben dem gewünschten **34b** auch dehalogeniertes Pentamethin **33a** (DC-Vergleich).

Durch zweimalige Heißextraktion mit jeweils 30 ml Methanol/Wasser (2/1) und anschließend zweimal mit 10 ml Methanol erhält man nach dem Trocknen i. Vak. 0.711 g (8 %) feine grüne Kristalle vom Schmp. 245–248 °C (Lit.^[82]: 20 % vor Heißextraktion; 242–249 °C).

¹H-NMR:

δ = 1.71 (s, 12 H, 14-, 14'-, 15-, 15'-H), 3.68 (s, 6 H, 13-, 13'-H), 6.27 (d, $^3J_{10,11} = 13.3$ Hz, 2 H, 10-, 10'-H), 7.29–7.33 (m, 2 H, 5-, 5'-H), 7.42–7.46 (m, 2 H, 6-, 6'-H), 7.51 ("d", 2 H, 7-, 7'-H), 7.68 ("d", 2 H, 4-, 4'-H), 8.26 (d, $^3J_{11,10} = 13.3$ Hz, 2 H, 11-, 11'-H).

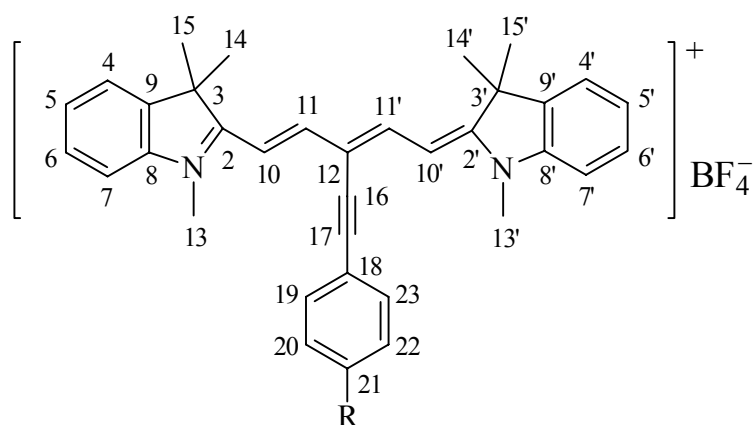
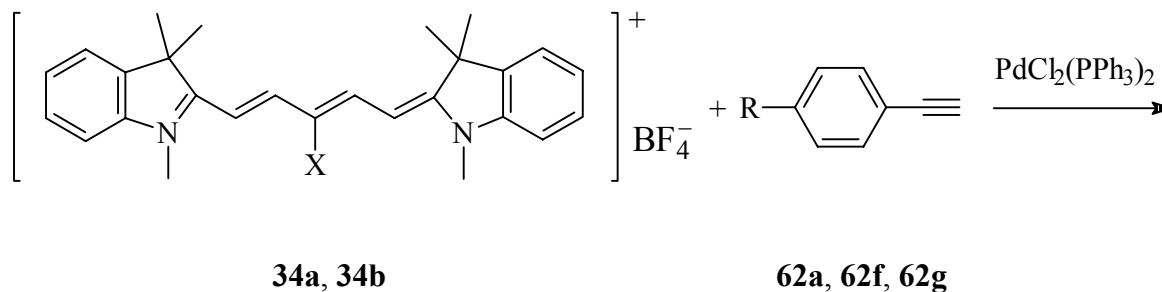
¹³C-NMR:

δ = 26.5 (q, C-14, -14', -15, -15'), 31.4 (q, C-13, -13'), 49.4 (s, C-3, -3'), 97.7 (s, C-12), 106.5 (d, C-10, -10'), 111.6 (d, C-7, -7'), 122.4 (d, C-4, -4'), 125.4 (d, C-5, -5'), 128.4 (d, C-6, -6'), 141.2 (s, C-9, -9'), 142.5 (s, C-8, -8'), 153.6 (d, C-11, -11'), 174.7 (s, C-2, -2').

UV/Vis (MeOH):

$\lambda_{\max} (\epsilon_{\max})$ = 286 nm (10 500), 326 (11 700), 338 (12 900), 524 (sh, 6 900), 558 (sh, 27 000), 594 (87 500), 634 (225 400).

6.6.6.2. *Meso*-phenylethinylierte Indodicarbocyanine durch Kupplung nach HAGIHARA



	96	97	98
R	H	CN	NO ₂

12-(Phenylethynyl)-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-pentamethinium-tetrafluoroborat (**96**)

Die Reaktionsdurchführung, Reinigung und Aufarbeitung erfolgen nach **AAV 9**. Eine Mischung aus 549 mg (1.00 mmol) **34a**, 0.5 ml (3.60 mmol) wasserfreiem Triethylamin, 30 mg (0.043 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 20 mg (0.10 mmol) CuI und 156 mg (1.50 mmol) Phenylacetylen **62a** in 15 ml wasserfreiem DMF wird 6–8 h bei 55–60 °C unter N₂-Atmosphäre gerührt. Man fällt mit 90 ml 8proz. wässriger Natriumtetrafluoroboratlösung aus der auf Raumtemp. abgekühlten Reaktionslösung. Das mit 20 ml Diethylether gewaschene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 40 g Kieselgel (Ethylacetat) gereinigt und die Produktfraktionen nach der **AAV 9** weiter

aufgearbeitet. Durch Heißextraktion mit 10 ml Ethylacetat und anschließendem Trocknen i. Hochvak. (2 d) erhält man 230 mg (40 %) **96** als blaugrünes Pulver vom Schmp. 227–228 °C.

96 läßt sich auch aus dem *meso*-Iod-Pentamethin **34b** bei Raumtemp. mit einer Reaktionszeit von 10 h darstellen. Die Synthese erfolgt mit einem fünftel Ansatz und entsprechender Aufarbeitung. Man erhält durch Heißextraktion mit 5 ml Ethylacetat 57 mg (50 %) **96**.

¹H-NMR:

δ = 1.72 (s, 12 H, 14-, 14'-, 15-, 15'-H), 3.72 (s, 6 H, 13-, 13'-H), 6.55 (d, $^3J_{10,11}$ = 14.1 Hz, 2 H, 10-, 10'-H), 7.29–7.32 (m, 2 H, 5-, 5'-H), 7.42–7.53 (m, 7 H, 6-, 6'-, 7-, 7'-, 20-, 22-, 21-H), 7.67–7.71 (m, 4 H, 4-, 4'-, 19-, 23-H), 8.46 (d, $^3J_{11,10}$ = 14.1 Hz, 2 H, 11-, 11'-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.7 (q, C-14, -14', -15, -15'), 31.3 (q, C-13, -13'), 49.3 (s, C-3, -3'), 83.2 (s, C-16, 8.46^{COL}), 100.3 (s, C-17, 7.70^{COL}), 101.9 (d, C-10, -10', 6.55^{CHC}), 111.6 (d, C-7, -7', 7.51^{CHC}, 7.31^{COL}), 112.2 (s, C-12, 6.55^{COL}), 122.42 (d, C-4, -4', 7.68^{CHC}, 7.44^{COL}), 122.45 (s, C-18), 125.4 (d, C-5, -5', 7.31^{CHC}, 7.51^{COL}), 128.4 (d, C-6, -6', 7.44^{CHC}, 7.68^{COL}), 128.7 (d, C-21, 7.46^{CHC}, 7.70^{COL}), 128.9 (d, C-20, -22, 7.48^{CHC}), 131.2 (d, C-19, -23, 7.70^{CHC}, 7.46^{COL}), 141.3 (s, C-9, -9', [1.72, 7.31]^{COL}), 142.6 (s, C-8, -8', [3.72, 7.44, 7.68]^{COL}), 153.3 (d, C-11, -11', 8.46^{CHC}), 174.5 (s, C-2, -2', [1.72, 3.72]^{COL}).

MS (FAB): [Kat⁺ (C₃₅H₃₅N₂⁺)] = 483.3 u; ¹¹BF₄[−] = 87 u; M⁺· = 570.3 u (¹¹B).

m/z (%): pos.: 570 (4) [M⁺·, ¹¹B], 483 (100) [Kat⁺], 468 (5) [Kat⁺ - CH₃], 453 (10) [Kat⁺ - 2 CH₃].

UV/Vis (MeOH):

$\lambda_{\max} (\epsilon_{\max}) = 264 \text{ nm (13 400)}, 368 \text{ (18 200)}, 396 \text{ (12 400)}, 560 \text{ (sh, 21 000)}, 606 \text{ (sh, 79 900)}, 644 \text{ (227 800)}.$

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3063 \text{ cm}^{-1}$, 3049 (vw, C-H, aromat.), 2963, 2929 (vw, C-H, aliphat.), 1498 (vs, C=C, aromat.), 1483, 1462 (vs, C-H, aliphat.), 1313 (s), 1255 (s), 1198 (vs), 1170 (s), 1156 (s), 1099 (vs), 1041 (s, BF_4^-), 1017 (s), 923 (m), 801 (s), 693 (w), 683 (w).

$\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{BF}_4\text{N}_2$ (570.5): ber. C 73.69 H 6.18 N 4.91
 gef. C 73.68 H 6.10 N 4.75

12-(4-Cyanophenylethynyl)-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-pentamethinium-tetrafluoroborat · Aceton (97)

Die Reaktionsdurchführung, Reinigung und Aufarbeitung erfolgen nach **AAV 9** analog zu **96**. Als Ethinkomponente werden 191 mg (1.50 mmol) 4-Cyanophenylacetylen **62f** eingesetzt. Durch Kristallisation nach der Gasdiffusionsmethode^[113] (30 ml Aceton und Diethylether) und Lufttrocknung der abgesaugten glänzenden grünen quadratischen Kristalle erhält man 208 mg (32 %) von **97** mit einem Schmp. von 173–176 °C. Die Kristalle enthalten ein Moläquivalent Aceton. Aus dieser Charge wurden geeignete Kristalle für eine röntgenstrukturanalytische Messung erhalten.

97 läßt sich auch aus dem *meso*-Iod-Pentamethin **34b** bei Raumtemp. mit einer Reaktionszeit von 10 h darstellen. Die Synthese erfolgt mit einem drittel Ansatz und entsprechender Aufarbeitung. Durch Kristallisation nach der Gasdiffusionsmethode^[113] (10 ml Aceton und Diethylether) erhält man 89 mg (41 %) **97**. Die Kristalle enthalten wiederum ein Moläquivalent Aceton.

¹H-NMR:

δ = 1.73 (s, 12 H, 14-, 14', 15-, 15'-H), 2.08 (s, 6 H, (CH₃)₂CO), 3.74 (s, 6 H, 13-, 13'-H), 6.55 (d, ³J_{10,11} = 14.3 Hz, 2 H, 10-, 10'-H), 7.31–7.34 (m, 2 H, 5-, 5'-H), 7.43–7.47 (m, 2 H, 6-, 6'-H), 7.53–7.55 (m, 2 H, 7-, 7'-H), 7.69 ("d", 2 H, 4-, 4'-H), 7.86–7.88 (m, 2 H, 19-, 23-H), 7.92–7.94 (m, 2 H, 20-, 22-H), 8.48 (d, ³J_{11,10} = 14.3 Hz, 2 H, 11-, 11'-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.7 (q, C-14, -14', -15, -15'), 30.6 (q, (CH₃)₂CO), 31.4 (q, C-13, -13'), 49.4 (s, C-3, -3'), 87.7 (s, C-16), 99.0 (s, C-17), 102.1 (d, C-10, -10', 6.55^{CHC}), 110.5 (s, C-21, 7.87^{COL}), 110.8 (s, C-12), 111.8 (d, C-7, -7', 7.54^{CHC}, 7.32^{COL}), 118.6 (s, CN, 7.93^{COL}), 122.4 (d, C-4, -4', 7.69^{CHC}, 7.45^{COL}), 125.5 (d, C-5, -5', 7.32^{CHC}, 7.54^{COL}), 127.3 (s, C-18, 7.93^{COL}), 128.4 (d, C-6, -6', 7.45^{CHC}, 7.69^{COL}), 131.9 (d, C-19, -23, 7.87^{CHC}), 132.6 (d, C-20, -22, 7.93^{CHC}), 141.4 (s, C-9, -9', [1.73, 7.32, 7.54]^{COL}), 142.5 (s, C-8, -8', [3.74, 7.45, 7.69]^{COL}), 153.5 (d, C-11, -11', 8.48^{CHC}), 174.8 (s, C-2, -2', [1.73, 3.74]^{COL}), 206.5 (s, (CH₃)₂CO, 2.08^{COL}).

MS (FAB): [Kat⁺ (C₃₆H₃₄N₃⁺)] = 508.3 u.

m/z (%): pos.: 508 (62) [Kat⁺], 478 (4) [Kat⁺ - 2 CH₃], 154 (100) [NBA].

UV/Vis (MeOH):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 268 nm (24 400), 286 (21 400), 434 (18 300), 556 (sh, 22 600), 602 (sh, 86 100), 638 (246 300).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3062 cm⁻¹, 3056 (w, C-H, arom.), 2972, 2931 (w, C-H, aliph.), 2872 (w, C-H, NCH₃), 2225 und 2194 (m, C≡N und C≡C), 1589 (m, C=C, arom.), 1498 (vs, C=C, arom.), 1483 (s, C-H, aliph.), 1461 (vs, C-H, aliph.), 1354 (m), 1313 (m), 1288 (m), 1278 (m), 1255 (m), 1201 (s), 1170 (m), 1158 (m), 1100 (s), 1064 (m, BF₄⁻), 1040 (s), 1018 (s), 925 (m), 802 (s, zwei benachb. arom. C-H), 739 (m).

$C_{36}H_{34}BF_4N_3 \cdot 1 C_3H_6O$ (653.6): ber. C 71.67 H 6.17 N 6.43

gef. C 71.77 H 6.09 N 6.37

12-(4-Nitrophenylethynyl)-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-pentamethinium-tetrafluoroborat (98)

Die Reaktionsdurchführung, Reinigung und Aufarbeitung erfolgen nach **AAV 9**. Eine Mischung aus 596 mg (1.0 mmol) **34b**, 0.5 ml (3.60 mmol) wasserfreiem Triethylamin, 30 mg (0.043 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 20 mg (0.10 mmol) CuI und 220 mg (1.50 mmol) 4-Nitrophenylacetylen **62g** in 15 ml wasserfreiem DMF wird 8 h bei Raumtemp. unter N_2 -Atmosphäre gerührt. Man fällt mit 80 ml 8proz. wässriger Natriumtetrafluoroboratlösung. Das mit nur 30 ml Diethylether gewaschene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 40 g Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Ethylacetat/Aceton (25/1) gereinigt und die Produktfraktionen nach der **AAV 9** weiter aufgearbeitet. Durch dreimalige Heißextraktion mit jeweils 10 ml Ethylacetat und anschließendem Trocknen i. Vak. (2 d) erhält man 98 mg (16 %) **98** als schwarzblaues Pulver vom Schmp. 246–247 °C.

1H -NMR:

δ = 1.74 (s, 12 H, 14-, 14', 15-, 15'-H), 3.76 (s, 6 H, 13-, 13'-H), 6.57 (d, $^3J_{10,11} = 14.3$ Hz, 2 H, 10-, 10'-H), 7.31–7.35 (m, 2 H, 5-, 5'-H), 7.44–7.48 (m, 2 H, 6-, 6'-H), 7.55 ("d", 2 H, 7-, 7'-H), 7.70 ("d", 2 H, 4-, 4'-H), 7.95 (AA'XX', $N = 8.8$ Hz, 2 H, 19-, 23-H), 8.30 (AA'XX', $N = 8.9$ Hz, 2 H, 20-, 22-H), 8.49 (d, $^3J_{11,10} = 14.3$ Hz, 2 H, 11-, 11'-H).

^{13}C -NMR:

δ = 26.6 (q, C-14, -14', -15, -15'), 31.4 (q, C-13, -13'), 49.4 (s, C-3, -3'), 88.9 (s, C-16, 8.49^{COL}), 98.9 (s, C-17, 7.95^{COL}), 102.1 (d, C-10, -10', 6.57^{CHC}), 110.5 (s, C-12, 6.57^{COL}), 111.8 (d, C-7, -7', 7.55^{CHC}, 7.33^{COL}), 122.4 (d, C-4, -4', 7.70^{CHC}, 7.46^{COL}), 123.9 (d, C-20, -22, 8.30^{CHC}), 125.5 (d, C-5, -5', 7.33^{CHC}, 7.55^{COL}), 128.4 (d, C-6, -6', 7.46^{CHC}, 7.70^{COL}), 129.3 (s, C-18, 8.30^{COL}), 132.2 (d, C-19, -23, 7.95^{CHC}), 141.4 (s,

C-9, -9', [1.74, 7.33, 7.55]^{COL}, 142.5 (s, C-8, -8', [3.76, 7.46, 7.70]^{COL}), 146.5 (s, C-21, 7.95^{COL}), 153.5 (d, C-11, -11', 8.49^{CHC}), 174.9 (s, C-2, -2', [1.74, 3.76]^{COL}).

MS (FAB): [Kat⁺ (C₃₅H₃₄N₃O₂⁺)] = 528.3 u; ¹¹BF₄⁻ = 87 u.

m/z (%): pos.: 528 (100) [Kat⁺], 513 (10) [Kat⁺ - CH₃].

neg.: 702 (3.5) [Kat⁺ + 2 BF₄⁻, 2 ¹¹B], 87 (100) [BF₄⁻, ¹¹B], 86 (25) [BF₄⁻, ¹⁰B].

UV/Vis (MeOH):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 288 nm (20 900), 336 (14 800), 460 (13 300), 560 (sh, 26 100), 596 (sh, 82 200), 602 (sh, 82 900), 638 (234 800).

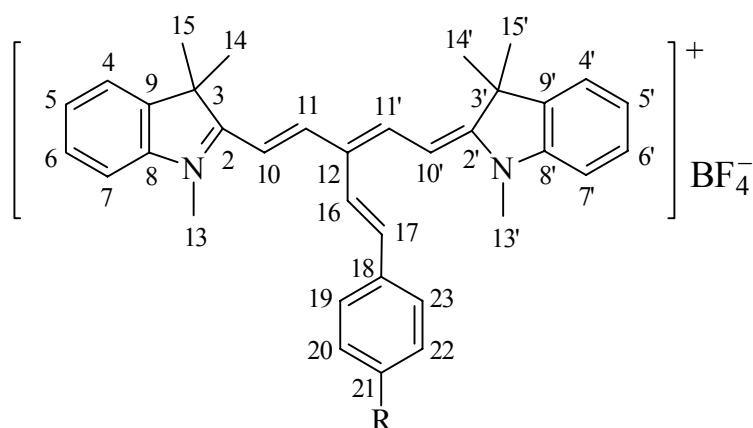
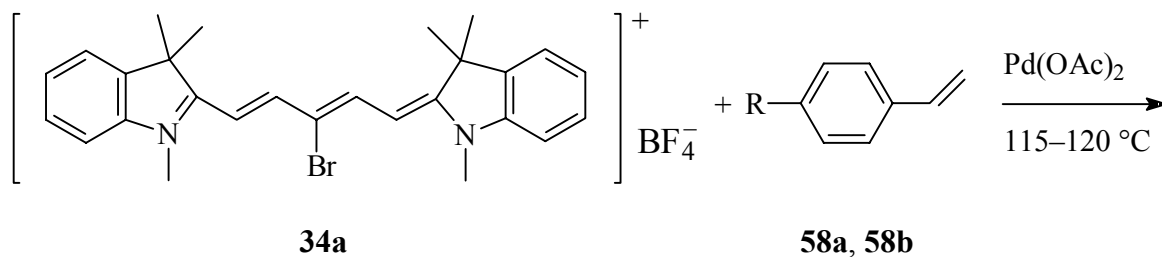
IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3065 cm⁻¹, 3057 (w, C-H, aromat.), 2974, 2929 (w, C-H, aliphat.), 2872 (w, C-H, NCH₃), 2190 (w, C≡C), 1583 (s, C=C, aromat.), 1510, 1498 (vs, C=C, aromat.), 1484, 1463 (vs, C-H, aliphat.), 1355 (s), 1337 (s), 1314 (vs), 1288 (s), 1278 (s), 1257 (s), 1202 (vs), 1170 (s), 1158 (s), 1123 (s), 1103 (vs), 1085 (vs), 1042 (vs), 1018 (s), 927 (s), 804 (vs, zwei benachb. aromat. C-H), 740 (m), 688 (w).

C₃₅H₃₄BF₄N₃O₂ (615.5): ber. C 68.30 H 5.57 N 6.83

gef. C 68.37 H 5.39 N 6.61

6.6.6.3. *Meso*-phenylethenylierte Indodicarbocyanine durch Kupplung nach HECK



	99	100
R	H	OMe

12-(Phenylethenyl)-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-pentamethinium-tetrafluoroborat (**99**)

Die Reaktionsdurchführung, Reinigung und Aufarbeitung erfolgen nach **AAV 10**. Eine Mischung aus 549 mg (1.00 mmol) **34a**, 0.4 ml (2.89 mmol) wasserfreiem Triethylamin, 6 mg (0.027 mmol) Palladium(II)-acetat, 15 mg (0.057 mmol) Triphenylphosphin und 182 mg (1.75 mmol) Styrol **58a** in 10 ml wasserfreiem DMF wird 6 h bei 115–120 °C unter N₂-Atmosphäre gerührt. Man fällt mit 60 ml 8proz. wässriger Natriumtetrafluoroboratlösung. Das mit 30 ml Diethylether gewaschene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 60 g Aluminiumoxid (Ethylacetat) gereinigt und die Produktfraktionen nach der **AAV 10** weiter aufgearbeitet. Durch Kristallisation nach der

Gasdiffusionsmethode^[113] (30 ml Aceton und *n*-Pentan) und anschließendem Trocknen i. Vak. erhält man 109 mg (19 %) **99** als dünne grüne Blättchen vom Schmp. 258–260 °C.

¹H-NMR:

δ = 1.75 (s, 12 H, 14-, 14'-, 15-, 15'-H), 3.62 (s, 6 H, 13-, 13'-H), 6.38 (d, $^3J_{10,11}$ = 14.4 Hz, 2 H, 10-, 10'-H), 6.96 (d, $^3J_{17,16}$ = 16.7 Hz, 1 H, 17-H), 7.22 (d, $^3J_{16,17}$ = 16.7 Hz, 1 H, 16-H), 7.26–7.30 (m, 2 H, 5-, 5'-H), 7.31–7.35 (m, 1 H, 21-H), 7.40–7.45 (m, 6 H, 6-, 6'-, 7-, 7'-, 20-, 22-H), 7.65 ("d", 2 H, 4-, 4'-H), 7.73–7.75 (m, 2 H, 19-, 23-H), 8.22 (d, $^3J_{11,10}$ = 14.4 Hz, 2 H, 11-, 11'-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.9 (q, C-14, -14', -15, -15'), 31.1 (q, C-13, -13'), 49.0 (s, C-3, -3'), 100.9 (d, C-10, -10', 6.38^{CHC}), 111.2 (d, C-7, -7', 7.44^{CHC}, 7.28^{COL}), 121.5 (d, C-16, 7.22^{CHC}), 122.3 (d, C-4, -4', 7.65^{CHC}, 7.43^{COL}), 124.9 (d, C-5, -5', 7.28^{CHC}, 7.44^{COL}), 126.6 (d, C-19, -23, 7.74^{CHC}, 7.33^{COL}), 127.9 (d, C-21, 7.33^{CHC}, 7.74^{COL}), 128.4 (d, C-6, -6', 7.43^{CHC}, 7.65^{COL}), 128.71 (d, C-20, -22, 7.44^{CHC}), 128.74 (s, C-12), 134.5 (d, C-17, 6.96^{CHC}), 137.0 (s, C-18, 7.44^{COL}), 141.2 (s, C-9, -9', [1.75, 7.28]^{COL}), 142.7 (s, C-8, -8', [3.62, 7.43, 7.65]^{COL}), 152.0 (d, C-11, -11', 8.22^{CHC}), 173.6 (s, C-2, -2', [1.75, 3.62]^{COL}).

MS (FAB): [Kat⁺ (C₃₅H₃₇N₂⁺)] = 485.3 u.

m/z (%): pos.: 485 (100) [Kat⁺].

UV/Vis (MeOH):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 262 nm (15 100), 280 (15 000), 366 (16 800), 560 (sh, 19 500), 604 (sh, 76 600), 644 (199 900), 708 (sh, 7 700).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3021 cm⁻¹ (vw, C-H, arom.), 2969, 2929 (w, C-H, aliph.), 2869 (vw, C-H, NCH₃), 1499 (vs, C=C, arom.), 1482, 1459 (vs, C-H, aliph.), 1371 (m), 1355 (m), 1314 (s), 1288 (m), 1253 (m), 1196 (vs), 1170 (s), 1159 (s), 1099 (vs), 1040 (s), 1016 (s), 922 (s), 798 (s), 755 (m), 688 (w).

$C_{35}H_{37}BF_4N_2$ (572.5): ber. C 73.43 H 6.51 N 4.89
 gef. C 73.43 H 6.39 N 4.70

12-(4-Methoxyphenylethenyl)-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-pentamethinium-tetrafluoroborat (100)

Die Reaktionsdurchführung, Reinigung und Aufarbeitung erfolgen nach **AAV 10** analog zu **99**. Als Vinylkomponente werden 235 mg (1.75 mmol) 4-Methoxystyrol **58b** eingesetzt. Das mit 30 ml Diethylether gewaschene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 60 g Aluminiumoxid mit einem Laufmittelgemisch aus Ethylacetat/Dichlormethan/Aceton (10/1/1) gereinigt. Durch Kristallisation nach der Gasdiffusionsmethode^[113] (30 ml Aceton und *n*-Pentan) und anschließendem Trocknen i. Vak. erhält man 61 mg (10 %) **100** als dunkles, fast schwarzes, Pulver vom Schmp. 252–253 °C.

¹H-NMR:

δ = 1.75 (s, 12 H, 14-, 14'-, 15-, 15'-H), 3.61 (s, 6 H, 13-, 13'-H), 3.80 (s, 3 H, OCH₃), 6.37 (d, $^3J_{10,11}$ = 14.4 Hz, 2 H, 10-, 10'-H), 6.90 (d, $^3J_{17,16}$ = 16.6 Hz, 1 H, 17-H), 6.99 (AA'XX', N = 8.7 Hz, 2 H, 20-, 22-H), 7.05 (d, $^3J_{16,17}$ = 16.6 Hz, 1 H, 16-H), 7.25–7.29 (m, 2 H, 5-, 5'-H), 7.42–7.43 (m, 4 H, 6-, 6'-, 7-, 7'-H), 7.64–7.69 (m, 4 H, 4-, 4'-, 19-, 23-H), 8.20 (d, $^3J_{11,10}$ = 14.4 Hz, 2 H, 11-, 11'-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.9 (q, C-14, -14', -15, -15'), 31.1 (q, C-13, -13'), 48.9 (s, C-3, -3'), 55.2 (q, OCH₃), 101.0 (d, C-10, -10', 6.37^{CHC}), 111.1 (d, C-7, -7', 7.42^{CHC}, 7.28^{COL}), 114.1 (d, C-20, -22, 6.99^{CHC}), 118.9 (d, C-16, 7.05^{CHC}), 122.3 (d, C-4, -4', 7.65^{CHC}), 124.9 (d, C-5, -5', 7.27^{CHC}, 7.43^{COL}), 127.9 (d, C-19, -23, 7.68^{CHC}), 128.3 (d, C-6, -6', 7.42^{CHC}, 7.65^{COL}), 129.3 (s, C-12), 129.7 (s, C-18, 6.99^{COL}), 134.2 (d, C-17, 6.90^{CHC}), 141.1 (s, C-9, -9', [1.75, 7.27]^{COL}), 142.7 (s, C-8, -8', 7.65^{COL}), 151.0 (d, C-11, -11', 8.20^{CHC}), 159.2 (s, C-21, 7.68^{COL}), 173.5 (s, C-2, -2', 1.75^{COL}).

MS (FAB): $[\text{Kat}^+ (\text{C}_{36}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}^+)] = 515.3 \text{ u}$; $^{11}\text{BF}_4^- = 87 \text{ u}$; $\text{M}^{+\cdot} = 602.3 \text{ u}$ (^{11}B).

m/z (%): pos.: 602 (5) $[\text{M}^{+\cdot}, ^{11}\text{B}]$, 515 (100) $[\text{Kat}^+]$, 500 (7) $[\text{Kat}^+ - \text{CH}_3]$, 485 (4) $[\text{Kat}^+ - 2 \text{CH}_3]$.

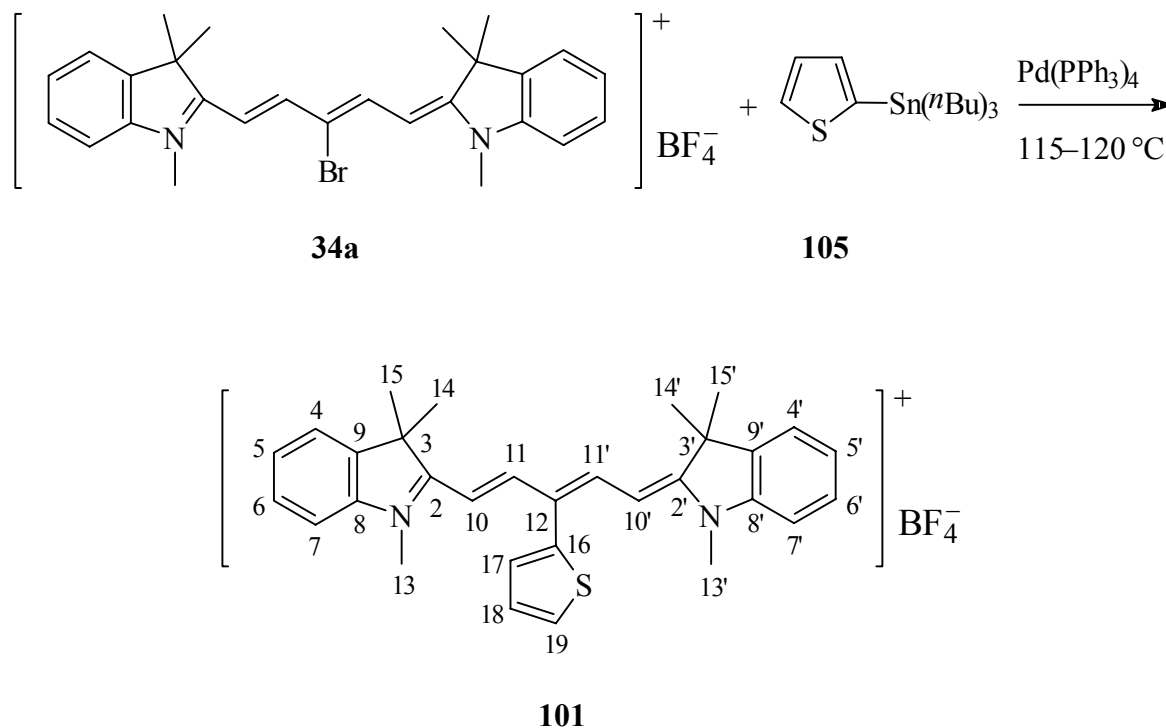
UV/Vis (MeOH):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{max}}) = 262 \text{ nm (sh, } 19\,400), 286 (19\,400), 366 (19\,000), 562 \text{ (sh, } 18\,300), 606 \text{ (sh, } 72\,800), 648 (181\,100), 718 \text{ (sh, } 7\,200).$

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3034 \text{ cm}^{-1}$, 3013 (vw, C-H, aromat.), 2972, 2929 (w, C-H, aliphat.), 1604 (w, C=C, olef.), 1510, 1499 (vs, C=C, aromat.), 1483, 1461 (vs, C-H, aliphat.), 1403 (w), 1388 (w), 1372 (m), 1355 (m), 1314 (s), 1290 (m), 1253 (s), 1198 (vs), 1170 (s), 1158 (s), 1124 (s), 1101 (vs), 1084 (vs), 1043 (s), 1019 (s), 972 (w), 924 (s), 830 (w), 821 (w), 799 (s), 758 (w), 730 (w).

$\text{C}_{36}\text{H}_{39}\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}$ (602.5): ber. C 71.76 H 6.52 N 4.65
gef. C 71.65 H 6.62 N 4.51

6.6.6.4. *Meso*-heteroaryliertes Indodicarbocyanin durch Kupplung nach STILLE12-(2-Thienyl)-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-pentamethinium-tetrafluoroborat (**101**)

Die Reaktionsdurchführung, Reinigung und Aufarbeitung erfolgen nach **AAV 11**. Eine Mischung aus 549 mg (1.00 mmol) **34a**, 560 mg (1.50 mmol) 2-Thiophen-tri-*n*-butylstannan **89** und 18 mg (0.028 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) in 5 ml wasserfreiem DMF wird 9 h bei 115–120 °C unter N₂-Atmosphäre gerührt. Man fällt mit 50 ml 8proz. wässriger Natriumtetrafluoroboratlösung. Das mit 10 ml Diethylether gewaschene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 50 g Kieselgel (Ethylacetat) gereinigt und die Produktfraktionen nach der **AAV 11** weiter aufgearbeitet. Durch Kristallisation nach der Gasdiffusionsmethode^[113] (25 ml Aceton und Diethylether) und anschließendem Trocknen i. Vak. erhält man 133 mg (24 %) **101** als blaues Pulver vom Schmp. 219–222 °C.

¹H-NMR:

δ = 1.74 (s, 12 H, 14-, 14'-, 15-, 15'-H), 3.40 (s, 6 H, 13-, 13'-H), 5.90 (d, ³*J*_{10,11} = 14.2 Hz, 2 H, 10-, 10'-H), 7.12–7.13 (m, 1 H, 17-H), 7.25–7.31 (m, 3 H, 5-, 5'-, 18-H), 7.38–

7.43 (m, 4 H, 6-, 6'-, 7-, 7'-H), 7.65 ("d", 2 H, 4-, 4'-H), 7.80–7.82 (m, 1 H, 19-H), 8.48 (d, $^3J_{11,10} = 14.2$ Hz, 2 H, 11-, 11'-H).

^{13}C -NMR:

$\delta =$ 26.8 (q, C-14, -14', -15, -15'), 31.0 (q, C-13, -13'), 49.1 (s, C-3, -3'), 100.8 (d, C-10, -10', 5.90^{CHC}), 111.3 (d, C-7, -7', 7.39^{CHC}, 7.27^{COL}), 122.3 (d, C-4, -4', 7.65^{CHC}, 7.41^{COL}), 125.1 (d, C-5, -5', 7.27^{CHC}, 7.39^{COL}), 125.4 (s, C-12, 5.90^{COL}), 127.5 (d, C-19, 7.81^{CHC}, 7.12^{COL}), 128.0 (d, C-18, 7.30^{CHC}), 128.4 (d, C-6, -6', 7.41^{CHC}, 7.65^{COL}), 128.6 (d, C-17, 7.12^{CHC}), 134.9 (s, C-16), 141.1 (s, C-9, -9', [1.74, 7.27]^{COL}), 142.5 (s, C-8, -8', [3.40, 7.65]^{COL}), 153.6 (d, C-11, -11', 8.48^{CHC}), 173.8 (s, C-2, -2', [1.74, 3.40, 8.48]^{COL}).

MS (FAB): $[\text{Kat}^+ (\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{S}^+)] = 465.3$ u.

m/z (%): pos.: 465 (100) $[\text{Kat}^+]$, 450 (6) $[\text{Kat}^+ - \text{CH}_3]$.

UV/Vis (MeOH):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{max}}) =$ 280 nm (9 800), 286 (10 100), 338 (14 600), 550 (sh, 20 200), 586 (sh, 78 200), 696 (sh, 86 700), 634 (223 600).

IR (KBr):

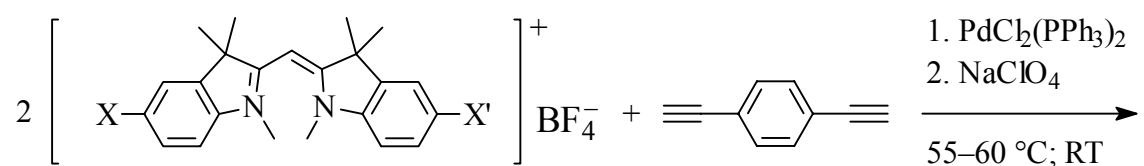
$\tilde{\nu} =$ 3065 cm^{-1} , 3057 (vw, C-H, aromat.), 2966, 2930 (w, C-H, aliphat.), 2871 (vw, C-H, NCH_3), 1496 (vs, C=C, aromat.), 1480, 1453 (vs, C-H, aliphat.), 1430 (m), 1354 (m), 1312 (s), 1286 (m), 1253 (m), 1218 (s), 1195 (vs), 1170 (s), 1155 (s), 1098 (vs), 1086 (vs), 1040 (vs), 1018 (s), 920 (s), 799 (s), 747 (m), 736 (m).

$\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{BF}_4\text{N}_2\text{S}$ (552.5): ber. C 67.39 H 6.02 N 5.07
gef. C 67.23 H 6.12 N 4.89

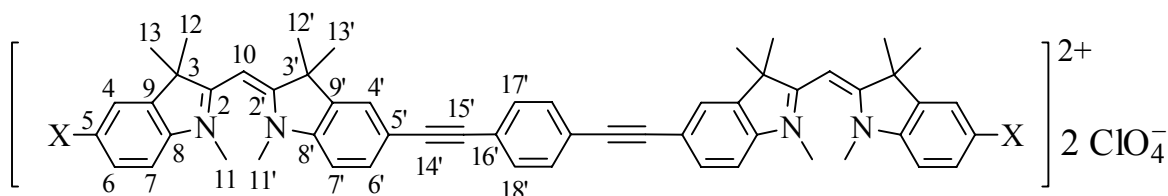
6.7. Oligomere Monomethin-, Trimethin- und Pentamethin-Cyanine

6.7.1. Dimere Cyanine mit 1,4- und 1,3-Diethinylbenzol- und 4,4'-Diethinylbiphenylbrücke

6.7.1.1. Dimere Indocyanine mit 1,4-Diethinylbenzolbrücke (106, 107)



	24c	47a
X	H	Cl
X'	Br	I



	106	107
X	H	Cl

p-Bis-{[(5'-ethinyl-1',3',3'-trimethylindolin-2'-yl)-(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-perchlorat]-15'-yl}-benzol (106)

Zu einer Mischung von 1.491 g (3.00 mmol) **24c**, 0.195 g (1.55 mmol) 1,4-Diethinylbenzol **102**, 66 mg (0.094 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 39 mg (0.20 mmol) CuI und 2.0 ml (14.3 mmol) wasserfreiem Triethylamin gibt man 30 ml wasserfreies DMF. Die Reaktionsmischung wird 14–16 h bei 55–60 °C unter N₂-

Atmosphäre gerührt. Unter kräftigem Rühren tropft man langsam 160 ml Diethylether in die auf Raumtemp. abgekühlte Reaktionslösung, filtriert den ausgefallenen Feststoff ab und wäscht mit 75 ml Diethylether. Das luftgetrocknete Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 60 g Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/Ethanol (20/1) gereinigt. Der nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel von den Produktfraktionen gewonnene und i. Vak. getrocknete Feststoff wird in Dichlormethan aufgenommen und nacheinander zweimal mit 75 ml 15proz. wässriger Natriumperchloratlösung und dreimal mit 150 ml dest. Wasser geschüttelt. Den vom Dichlormethan befreiten Farbstoff läßt man 3 h i. Vak. trocknen. Durch zweimalige Heißextraktion mit jeweils 30 ml Ethanol und anschließendem Trocknen i. Vak. bei 80 °C (3 d) erhält man 529 mg (35 %) **106** als gelboranges Pulver vom Schmp. 268–269 °C (spontane Zers.).

¹H-NMR:

δ = 1.60 (s, 12 H, 12-, 13-H), 1.62 (s, 12 H, 12'-, 13'-H), 3.26 (s, 6 H, 11'-H), 3.36 (s, 6 H, 11-H), 5.80 (s, 2 H, 10-H), 7.38–7.40 (m, 2 H, 5-H), 7.42–7.57 (m, 6 H, 6-, 7-, 7'-H), 7.64 (s, 4 H, 17'-, 18'-H), 7.67–7.72 (m, 4 H, 4-, 6'-H), 7.89 (d, $^4J_{4',6'} = 1.5$ Hz, 2 H, 4'-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.1 (q, C-12, -13, 1.60^{CHC}), 26.5 (q, C-12', -13', 1.62^{CHC}), 35.6 (q, C-11', 3.26^{CHC}), 35.7 (q, C-11, 3.36^{CHC}), 50.4 (s, C-3', 1.62^{COL}), 51.1 (s, C-3, 1.60^{COL}), 79.1 (d, C-10, 5.80^{CHC}), 89.3 (s, C-15'), 91.5 (s, C-14', 7.89^{COL}), 112.6 (d, C-7', 7.52^{CHC}), 112.8 (d, C-7, 7.55^{CHC}, 7.39^{COL}), 118.8 (s, C-5', 7.52^{COL}), 122.4 (s, C-16', 7.64^{COL}), 122.8 (d, C-4, 7.69^{CHC}, 7.50^{COL}), 125.8 (d, C-4', 7.89^{CHC}, 7.70^{COL}), 126.3 (d, C-5), 128.5 (d, C-6, 7.50^{CHC}, 7.69^{COL}), 131.7 (d, C-17'-, -18', 7.64^{CHC}), 132.1 (d, C-6', 7.70^{CHC}, 7.89^{COL}), 139.9 (s, C-9, [1.60, 7.39]^{COL}), 140.1 (s, C-9', [1.62, 7.52]^{COL}), 143.5 (s, C-8, [3.36, 7.69]^{COL}), 144.3 (s, C-8', [7.70, 7.89]^{COL}), 181.2 (s, C-2', [1.62, 3.26]^{COL}), 183.1 (s, C-2, [1.60, 3.36]^{COL}).

MS (FAB): $[\text{Kat}^{2+} (\text{C}_{56}\text{H}_{56}\text{N}_4^{2+})] = 784.4 \text{ u}$; $\text{ClO}_4^- = 99 \text{ u}$.

m/z (%): pos.: 885 (10) $[\text{Kat}^{2+} + \text{ClO}_4^-, {}^{37}\text{Cl}]$, 883 (18) $[\text{Kat}^{2+} + \text{ClO}_4^-, {}^{35}\text{Cl}]$, 783 (100) $[\text{Kat}^{2+} - \text{H}^+]$, 769 (37) $[\text{Kat}^{2+} - \text{CH}_3^+]/[(\text{Kat}^{2+} - \text{H}^+) - \text{CH}_3 + \text{H}]$, 753 (16) $[(\text{Kat}^{2+} - \text{H}^+) - 2 \text{CH}_3]$, 392 (20) $[\text{Kat}^{2+}]$.
neg.: 1081 (1.3) $[\text{Kat}^{2+} + 3 \text{ClO}_4^-, 3 {}^{35}\text{Cl}]$, 981 (1.7) $[\text{Kat}^{2+} - \text{H}^+ + 2 \text{ClO}_4^-, 2 {}^{35}\text{Cl}]$, 99 (100) $[\text{ClO}_4^-, {}^{35}\text{Cl}]$.

UV/Vis (CH_2Cl_2):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{max}}) = 264 \text{ nm} (24\,100)$, $324 (34\,700)$, $462 (112\,000)$, $474 (\text{sh}, 107\,000)$.

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3060 \text{ cm}^{-1}$, 3055 (vw, C-H, aromat.), 2969, 2927 (w, C-H, aliphat.), 2292, 2280, 2218, 2202 (vw, $\text{C}\equiv\text{C}$), 1558 (vs, $\text{C}=\text{C}$, aromat.), 1467 (m, C-H, aliphat.), 1381 (s), 1122 (m), 1093 (s), 764 (vw), 750 (vw), 658 (vw), 649 (vw), 623 (w), 606 (vw).

$\text{C}_{56}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_8$ (984.0): ber. C 68.36 H 5.74 N 5.69
gef. C 68.22 H 5.67 N 5.63

***p*-Bis-{[(5'-ethinyl-1',3',3'-trimethylindolin-2'-yl)-(5-chlor-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-perchlorat]-15'-yl}-benzol (107)**

Die Synthese erfolgt fast analog zu Verbindung **106**, jedoch wird die Reaktion 8 h bei Raumtemp. und mit dem halben Ansatz durchgeführt. Die Reinigung (40 g Kieselgel, Dichlormethan/Ethanol [25/1]) und Aufarbeitung erfolgt wie für **106** beschrieben. Man erhält aus der Reaktionsmischung von 868 mg (1.50 mmol) **47a**, 97.5 mg (0.775 mmol) 1,4-Diethinylbenzol **102**, 33 mg (0.047 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 19.5 mg (0.103 mmol) CuI und 1.0 ml (7.2 mmol) wasserfreiem Triethylamin in 15 ml wasserfreiem DMF nach der für **106** beschriebenen Reinigung und Aufarbeitung durch zweimalige Heißextraktion mit jeweils 30 ml Ethanol und anschließendem Trocknen i. Vak.

bei 80 °C (3 d) 205 mg (24 %) **107** als gelboranges Pulver vom Schmp. 278–279 °C (spontane Zers.).

¹H-NMR:

δ = 1.61 (s, 12 H, 12-, 13-H), 1.62 (s, 12 H, 12'-, 13'-H), 3.30 (s, 6 H, 11'-H), 3.31 (s, 6 H, 11-H), 5.79 (s, 2 H, 10-H), 7.53–7.59 (m, 6 H, 7-, 7'-, 6-H), 7.64 (s, 4 H, 17'-, 18'-H), 7.72 (dd, $^3J_{6',7'} = 8.3$, $^4J_{6',4'} = 1.5$ Hz, 2 H, 6'-H), 7.84 (d, $^4J_{4,6} = 1.7$ Hz, 2 H, 4-H), 7.90 (d, $^4J_{4',6'} = 1.5$ Hz, 2 H, 4'-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.0 (q, C-12, -13), 26.2 (q, C-12', -13'), 35.7 (q, C-11'), 35.9 (q, C-11), 50.6 (s, C-3'), 51.1 (s, C-3), 79.3 (d, C-10), 89.4 (s, C-15'), 91.4 (s, C-14'), 112.9 (d, C-7'), 114.1 (d, C-7), 119.1 (s, C-5'), 122.4 (s, C-16'), 123.2 (d, C-4), 125.8 (d, C-4'), 128.3 (d, C-6), 130.5 (s, C-5), 131.6 (d, C-17'-, -18'), 132.1 (d, C-6'), 140.2 (s, C-9'), 141.9 (s, C-9), 142.5 (s, C-8), 144.1 (s, C-8'), 182.0 (s, C-2'), 182.5 (s, C-2).

MS (FAB): $[\text{Kat}^{2+} (\text{C}_{56}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{N}_4^{2+})] = 852.4$ u; $\text{ClO}_4^- = 99$ u.

m/z (%): pos.: 955 (9) $[\text{Kat}^{2+} + \text{ClO}_4^-, ^{35}\text{Cl}, 2 ^{37}\text{Cl}]$, 953 (23) $[\text{Kat}^{2+} + \text{ClO}_4^-, 2 ^{35}\text{Cl}, ^{37}\text{Cl}]$, 951 (17) $[\text{Kat}^{2+} + \text{ClO}_4^-, 3 ^{35}\text{Cl}]$, 855 (31) $[\text{Kat}^{2+} - \text{H}^+, 2 ^{37}\text{Cl}]$, 853 (94) $[\text{Kat}^{2+} - \text{H}^+, ^{35}\text{Cl}, ^{37}\text{Cl}]$, 851 (97) $[\text{Kat}^{2+} - \text{H}^+, 2 ^{35}\text{Cl}]$, 839 (40) $[\text{Kat}^{2+} - \text{CH}_3^+, ^{35}\text{Cl}, ^{37}\text{Cl}]/[(\text{Kat}^{2+} - \text{H}^+) - \text{CH}_3 + \text{H}, ^{35}\text{Cl}, ^{37}\text{Cl}]$, 837 (56) $[\text{Kat}^{2+} - \text{CH}_3^+, 2 ^{35}\text{Cl}]/[(\text{Kat}^{2+} - \text{H}^+) - \text{CH}_3 + \text{H}, 2 ^{35}\text{Cl}]$, 821 (16) $[(\text{Kat}^{2+} - \text{H}^+) - 2 \text{CH}_3, 2 ^{35}\text{Cl}]$, 426 (30) $[\text{Kat}^{2+}, 2 ^{35}\text{Cl}]$, 154 (100) [NBA].
neg.: 1053 (0.4) $[\text{Kat}^{2+} - \text{H}^+ + 2 \text{ClO}_4^-, 2 ^{35}\text{Cl}, 2 ^{37}\text{Cl}]$, 1051 (1.0) $[\text{Kat}^{2+} - \text{H}^+ + 2 \text{ClO}_4^-, 3 ^{35}\text{Cl}, ^{37}\text{Cl}]$, 1049 (0.4) $[\text{Kat}^{2+} - \text{H}^+ + 2 \text{ClO}_4^-, 3 ^{35}\text{Cl}]$, 101 (33) $[\text{ClO}_4^-, ^{37}\text{Cl}]$, 99 (100) $[\text{ClO}_4^-, ^{35}\text{Cl}]$.

UV/Vis (CH₂Cl₂):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{max}}) = 266 \text{ nm} (25\,300)$, $324 (34\,400)$, $466 (115\,700)$.

IR (KBr):

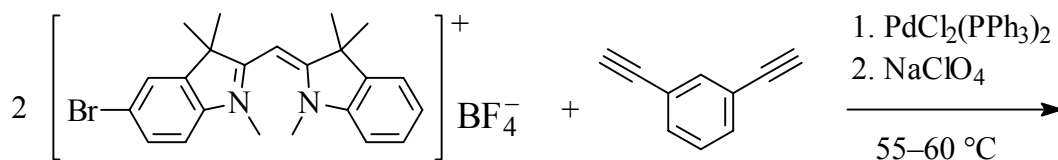
$\tilde{\nu} = 3066 \text{ cm}^{-1}$, 3043 (vw, C-H, arom.), 2968, 2928, 2911, 2900 (vw, C-H, aliph.), 2871 (vw, C-H, NCH₃), 2206, 2196 (vw, C≡C), 2020 (vw), 2009 (vw), 1995 (vw), 1558 (vs, C=C, arom.), 1511 (w, C=C, arom.), 1466 (m, C-H, aliph.), 1421 (w), 1379 (s), 1246 (w), 1122 (s), 1108 (m), 1091 (s), 827 (w), 660 (m), 650 (w), 636 (w), 624 (w).

C₅₆H₅₄Cl₄N₄O₈ (1052.9): ber. C 63.88 H 5.17 N 5.32

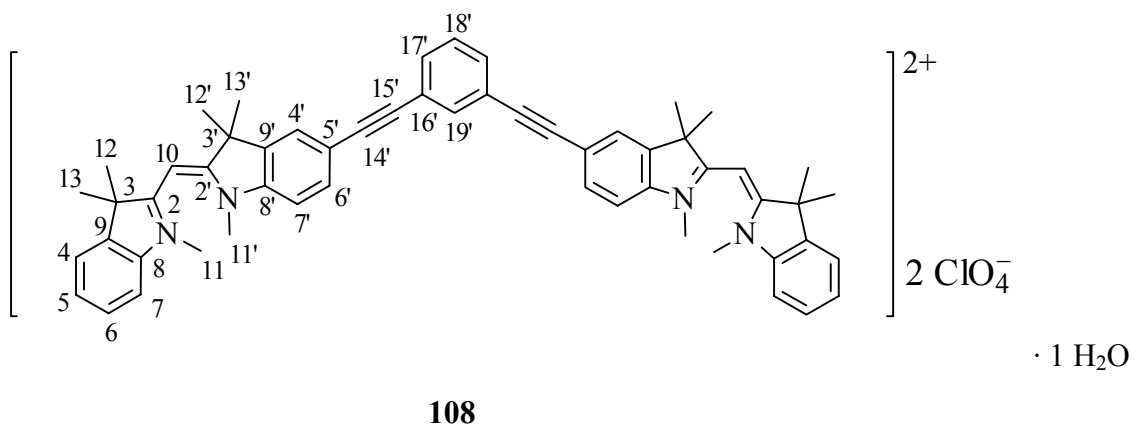
gef. C 63.87 H 5.21 N 5.15

6.7.1.2. Dimeres Indocyanin mit 1,3-Diethinylbenzolbrücke

m-Bis-{[(5'-ethinyl-1',3',3'-trimethylindolin-2'-yl)-(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-perchlorat]-15'-yl}-benzol · H₂O (108)



24c



Wie für **106** beschrieben wird **108** hergestellt und gereinigt (2/3 Ansatz). Man erhält aus der Reaktionsmischung von 994 mg (2.00 mmol) **24c**, 130 mg (1.03 mmol) 1,3-Diethinylbenzol **103**, 44 mg (0.063 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 26 mg (0.13 mmol) CuI und 1.5 ml (9.5 mmol) wasserfreiem Triethylamin in 15 ml wasserfreiem DMF nach der für **106** beschriebenen Reinigung und Aufarbeitung durch dreimalige Heißextraktion mit jeweils 30 ml Ethanol und anschließendem Trocknen i. Vak. bei 60 °C (3 d) 196 mg (19 %) **108** als orangefarbenes Pulver vom Schmp. von 218–221 °C (Zers.). Die Kristalle enthalten vermutlich ein Moläquivalent Wasser.

¹H-NMR:

δ = 1.60 (s, 12 H, 12-, 13-H), 1.63 (s, 12 H, 12'-, 13'-H), 3.27 (s, 6 H, 11'-H), 3.33 (s, überhöhtes H₂O-Signal des DMSOs), 3.36 (s, 6 H, 11-H), 5.80 (s, 2 H, 10-H), 7.38–7.40 (m, 2 H, 5-H), 7.42–7.58 (m, 7 H, 6-, 7-, 7'-, 18'-H), 7.62–7.64 (m, 2 H, 17'-H), 7.68 ("d", 2 H, 4-H), 7.71 (dd, ³J_{6',7'} = 8.2, ⁴J_{6',4'} = 1.6 Hz, 2 H, 6'-H), 7.78 (m, 1 H, 19'-H), 7.90 (d, ⁴J_{4',6'} = 1.5 Hz, 2 H, 4'-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.1 (q, C-12, -13), 26.5 (q, C-12', -13'), 35.6 (q, C-11'), 35.7 (q, C-11, 3.36^{CHC}), 50.4 (s, C-3'), 51.1 (s, C-3), 79.1 (d, C-10), 88.7 (s, C-15'), 90.1 (s, C-14'), 112.6 (d, C-7'), 112.8 (d, C-7), 118.7 (s, C-5'), 122.8 (d, C-4), 122.9 (s, C-16'), 125.8 (d, C-4'), 126.2 (d, C-5), 128.5 (d, C-6), 129.5 (d, C-18'), 131.4 (d, C-17'), 132.1 (d, C-6'), 133.9 (d, C-19'), 139.9 (s, C-9), 140.0 (s, C-9'), 143.5 (s, C-8), 144.3 (s, C-8'), 181.2 (s, C-2'), 183.1 (s, C-2).

MS (FAB): [Kat²⁺ (C₅₆H₅₆N₄²⁺)] = 784.4 u; ClO₄[−] = 99 u.

m/z (%): pos.: 885 (34) [Kat²⁺ + ClO₄[−], ³⁷Cl], 883 (64) [Kat²⁺ + ClO₄[−], ³⁵Cl], 783 (100) [Kat²⁺ - H⁺], 769 (64) [Kat²⁺ - CH₃⁺]/[(Kat²⁺ - H⁺) - CH₃ + H], 753 (36) [(Kat²⁺ - H⁺) - 2 CH₃], 392 (10) [Kat²⁺].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ_{max} (ϵ_{max}) = 254 nm (37 700), 260 (sh, 36 000), 296 (37 100), 308 (38 400), 454 (97 800),

IR (KBr):

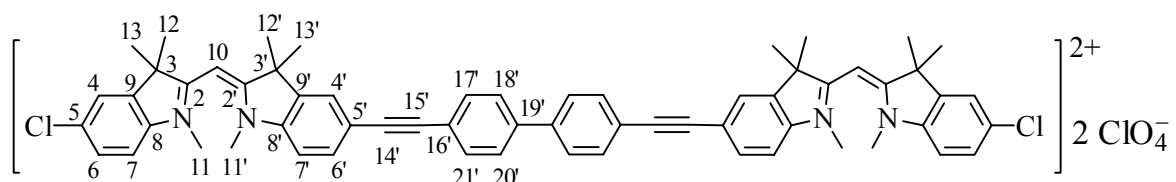
$\tilde{\nu}$ = 2965 cm^{-1} , 2927 (w, C-H, aliphat.), 2865, 2859 (w, C-H, NCH_3), 1620 (w), 1558 (vs, C=C, aromat.), 1485 (m, C-H, aliphat.), 1467 (s, C-H, aliphat.), 1380 (vs), 1338 (m), 1329 (m), 1297 (w), 1282 (m), 1250 (m), 1237 (m), 1193 (w), 1127 (m), 1087 (vs), 1021 (m), 998 (w), 930 (m), 890 (w), 794 (w), 761 (m), 655 (m), 622 (s).

$\text{C}_{56}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_8 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$ (1002.0): ber. C 67.13 H 5.83 N 5.59

gef. C 67.00 H 5.63 N 5.43

6.7.1.3. Dimeres Indocyanin mit 4,4'-Diethinylbiphenylbrücke

p,p'-Bis-{[(5'-ethinyl-1',3',3'-trimethylindolin-2'-yl)-(5-chlor-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-perchlorat]-15'-yl}-biphenyl (**109**)



Die Synthese erfolgt fast analog zu Verbindung **106**, jedoch wird die Reaktion 8 h bei Raumtemp. mit 4,4'-Diethinylbiphenyl **104** als Ethinkomponente und mit dem halben Ansatz durchgeführt. Die Reinigung (40 g Kieselgel) und Aufarbeitung erfolgt wie für **106** beschrieben. Man erhält aus der Reaktionsmischung von 868 mg (1.50 mmol) **47a**, 157 mg (0.775 mmol) 4,4'-Diethinyl-biphenyl 33 mg (0.047 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 19.5 mg (0.103 mmol) CuI und 1.0 ml (7.2 mmol) wasserfreiem Triethylamin in 15 ml wasserfreiem DMF nach der für **106** beschriebenen Reinigung und Aufarbeitung durch zweimalige Heißextraktion mit jeweils 30 ml Ethanol und anschließendem Trocknen i. Vak. bei 80 °C (3 d) 174 mg (20 %) **109** als gelbes Pulver vom Schmp. 261–263 °C (spontane Zers.).

¹H-NMR:

δ = 1.61 (s, 12 H, 12-, 13-H), 1.62 (s, 12 H, 12'-, 13'-H), 3.30 (s, 6 H, 11'-H), 3.31 (s, 6 H, 11-H), 5.79 (s, 2 H, 10-H), 7.53–7.58 (m, 6 H, 7-, 7'-, 6-H), 7.68–7.73 (m, 6 H, 17'-, 21'-, 6'-H), 7.84–7.86 (m, 6 H, 4-, 18'-, 20'-H), 7.91 ("s", 2 H, 4'-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.0 (q, C-12, -13), 26.2 (q, C-12', -13'), 35.7 (q, C-11', 3.30^{CHC}), 35.9 (q, C-11, 3.31^{CHC}), 50.7 (s, C-3', 1.62^{COL}), 51.0 (s, C-3, 1.61^{COL}), 79.3 (d, C-10, 5.79^{CHC}), 89.7 (s, C-15'), 90.3 (s, C-14', 7.91^{COL}), 112.9 (d, C-7', 7.56^{CHC}), 114.1 (d, C-7, 7.54^{CHC}), 119.4 (s, C-5', 7.56^{COL}), 121.7 (s, C-16', 7.85^{COL}), 123.2 (d, C-4, 7.84^{CHC}), 125.8 (d, C-4', 7.91^{CHC}, 7.72^{COL}), 126.9 (d, C-18', -20', 7.85^{CHC}), 128.3 (d, C-6, 7.57^{CHC}), 130.5 (s, C-5, 7.54^{COL}), 132.0 (d, C-6', 7.72^{CHC}, 7.91^{COL} und C-17', -21', 7.70^{CHC}), 139.1 (s, C-19', 7.70^{COL}), 140.2 (s, C-9', 1.62^{COL}), 141.8 (s, C-9, 1.61^{COL}), 142.6 (s, C-8, 7.84^{COL}), 144.0 (s, C-8', [3.30, 7.72, 7.91]^{COL}), 182.0 (s, C-2', [1.62, 3.30]^{COL}), 182.4 (s, C-2, [1.61, 3.31]^{COL}).

MS (FAB): [Kat²⁺ (C₆₂H₅₈Cl₂N₄²⁺)] = 928.5 u; ClO₄⁻ = 99 u.

m/z (%): pos.: 1030 (1.3) [Kat²⁺ + ClO₄⁻, 2 ³⁵Cl, ³⁷Cl], 932 (8) [Kat²⁺ - H⁺, 2 ³⁷Cl], 930 (25) [Kat²⁺ - H⁺, ³⁵Cl, ³⁷Cl], 928 (15) [Kat²⁺ - H⁺, 2 ³⁵Cl], 913 (12) [(Kat²⁺ - H⁺) - CH₃, 2 ³⁵Cl], 464 (11) [Kat²⁺, 2 ³⁵Cl], 136 (100) [NBA-Bruchstück].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 246 nm (29 000), 256 (sh, 25 500), 270 (24 300), 328 (50 600), 464 (116 900).

IR (KBr):

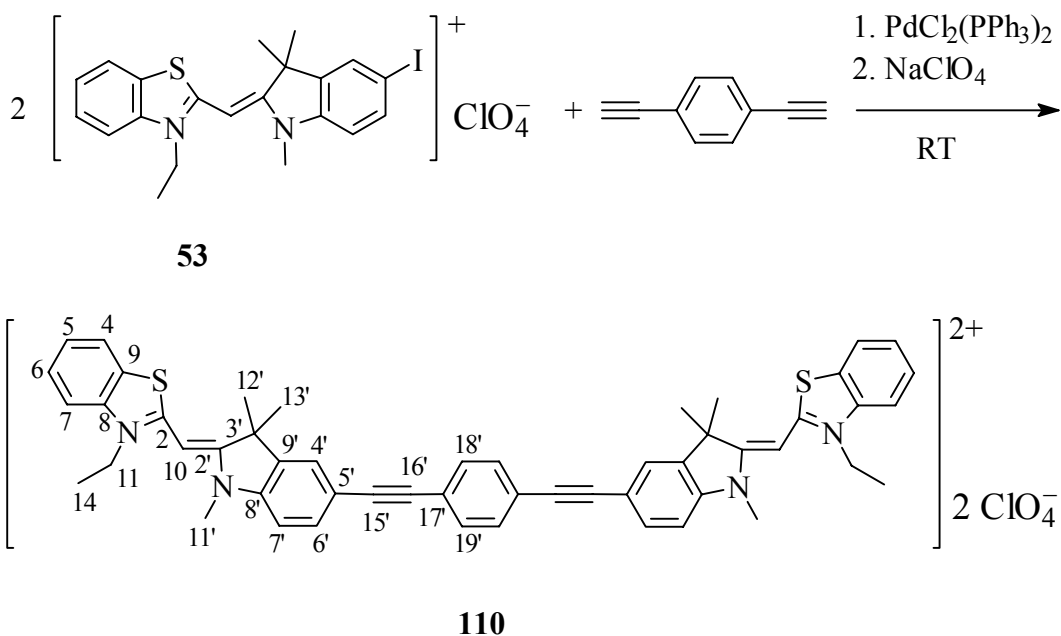
$\tilde{\nu}$ = 3060 cm⁻¹, 3050, 3039, 3033, 3029 (vw, C-H, arom.), 2967, 2926 (vw, C-H, aliph.), 2871, 2857 (vw, C-H, NCH₃), 1618 (w, C≡N), 1559 (vs, C=C, arom.), 1507 (w, C=C, arom.), 1497 (w), 1466, 1459 (m, C-H, aliph.), 1421 (w), 1379 (s), 1245 (w), 1122 (s), 1092 (s), 826 (w), 668 (w), 650 (w), 636 (w), 623 (w).

$C_{62}H_{58}Cl_4N_4O_8$ (1129.0): ber. C 65.96 H 5.18 N 4.96

gef. C 65.59 H 5.02 N 4.84

6.7.1.4. Dimeres Indothiacyanin mit 1,4-Diethinylbenzolbrücke

p-Bis-{[(5'-ethinyl-1',3',3'-trimethylindolin-2'-yl)-(3-ethyl-benzothiazol-2-yl)-monomethinium-perchlorat]-16'-yl}-benzol (110)



Zu einer Mischung von 1.122 g (2.0 mmol) **53**, 0.133 g (1.05 mmol) 1,4-Diethinylbenzol **102**, 44 mg (0.063 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 26 mg (0.13 mmol) CuI und 1.3 ml (9.6 mmol) wasserfreiem Triethylamin gibt man 20 ml wasserfreies DMF. Die Reaktionsmischung wird 5 h bei Raumtemp. unter N_2 -Atmosphäre gerührt. Die Reaktion wird durch Zutropfen von 30 ml Diethylether in die Reaktionslösung beendet, aus der bereits ein Großteil des Produktes im Laufe der Reaktion ausgefallen ist. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit 50 ml Diethylether gewaschen und säulenchromatographisch an 20 g Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/Methanol (20/1) gereinigt. Der nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel

von den Produktfraktionen erhaltene Feststoff wird in möglichst wenig warmem DMSO (ca. 60 °C) aufgenommen und dann der Farbstoff mit 2proz. wässriger Natriumperchloratlösung unter kräftigem Rühren nahezu vollständig ausgefällt. Es wird filtriert, der Filterkuchen mit 100 ml dest. Wasser gewaschen und anschließend i. Vak. getrocknet. Durch zweimalige Heißextraktion mit jeweils 20 ml Methanol und anschließender Trocknung des abfiltrierten Produkts i. Vak. bei 80 °C (2 d) erhält man 334 mg (32 %) **110** als gelboranges Pulver vom Schmp. 326 °C (spontane Zers.).

¹H-NMR:

δ = 1.44 (t, $^3J_{14,11}$ = 7.1 Hz, 6 H, 14-H), 1.75 (s, 12 H, 12',13'-H), 3.61 (s, 6 H, 11'-H), 4.68–4.69 (m, 4 H, 11-H), 6.07 (s, 2 H, 10-H), 7.41 (d, $^3J_{7,6'}$ = 8.4 Hz, 2 H, 7'-H), 7.57–7.63 (m, 8 H, 5-, 6-, 18', 19'-H), 7.70–7.74 (m, 2 H, 6-H), 7.80 (d, $^4J_{4',6'}$ = 1.3 Hz, 2 H, 4'-H), 8.00 ("d", 2 H, 7-H), 8.19 ("d", 2 H, 4-H).

¹³C-NMR:

δ = 12.3 (q, C-14, 1.44^{CHC}), 24.5 (q, C-12', -13'), 42.7 (t, C-11, 4.69^{CHC}), 48.9 (s, C-3'), 89.0 (s, C-16', 7.58^{COL}), 91.7 (s, C-15', [7.63, 7.80]^{COL}), 111.2 (d, C-7', 7.41^{CHC}), 114.7 (d, C-7, 8.00^{CHC}, 7.58^{COL}), 117.7 (s, C-5', 7.41^{COL}), 122.4 (s, C-17', 7.58^{COL}), 123.4 (d, C-4, 8.19^{CHC}, 7.72^{COL}), 125.3 (d, C-4', 7.80^{CHC}, 7.63^{COL}), 126.2 (d, C-5, 7.58^{CHC}, 8.00^{COL}), 126.5 (s, C-9, [7.58, 8.00]^{COL}), 128.7 (d, C-6, 7.72^{CHC}, 8.19^{COL}), 131.5 (d, C-18', -19'), 132.1 (d, C-6', 7.63^{CHC}, 7.80^{COL}), 139.7 (s, C-8, [7.72, 8.19]^{COL}), 140.2 (s, C-9', 1.75^{COL}), 143.7 (s, C-8'), 164.0 (s, C-2), 173.8 (s, C-2').

Die Signale für C-2', C-3', C-8' und C-12', -13' sind breit und schwach. Die Signale für C-10' und C-11' so breit und schwach, das sie im Spektrum nur zu erahnen sind. Eine Zuordnung der beiden letztgenannten Kohlenstoffatome war daher nicht möglich.

MS (FAB): [Kat⁺ (C₅₂H₄₈N₄S₂⁺)] = 792.4 u; ClO₄[−] = 99 u.

m/z (%): pos.: 893 (13) [Kat²⁺ + ClO₄[−], 2 ³²S, ³⁷Cl]/[Kat²⁺ + ClO₄[−], ³²S, ³⁴S, ³⁵Cl], 891 (23) [Kat²⁺ + ClO₄[−], 2 ³²S, ³⁵Cl], 793 (15) [Kat²⁺, ³²S, ³⁴S], 791 (40) [Kat²⁺ - H⁺, 2 ³²S], 777 (11) [Kat²⁺ - CH₃⁺, 2 ³²S]/[(Kat²⁺ - H⁺) - CH₃ + H, 2 ³²S], 763 (23) [(Kat²⁺ - C₂H₅⁺, 2 ³²S]/[(Kat²⁺ - H⁺) - C₂H₅ + H, 2 ³²S], 396 (35) [Kat²⁺, 2 ³²S], 154 (100) [NBA].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 258 nm (26 200), 274 (25 400), 286 (sh, 23 700), 318 (sh, 34 000), 326 (36 800), 344 (29 300), 464 (131 400).

IR (KBr):

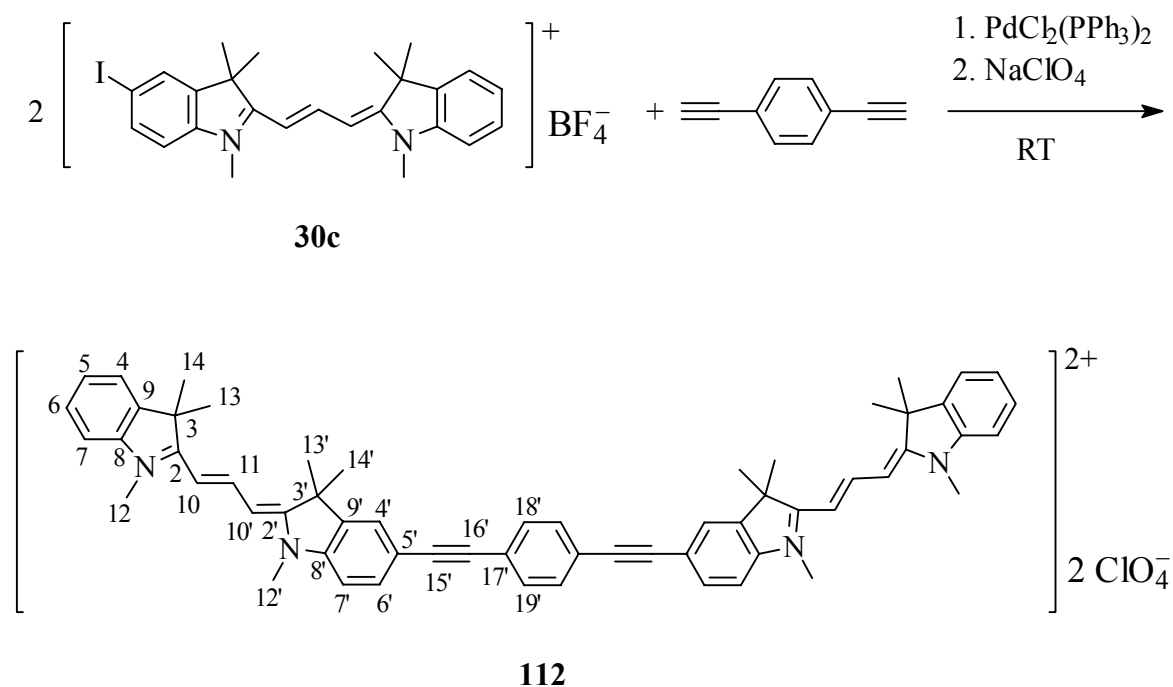
$\tilde{\nu}$ = 2969 cm⁻¹, 2930 (w, C-H, aliphat.), 1614 (w, C \equiv N), 1600 (w), 1592 (w), 1542 (vs, C=C, aromat./C \equiv C, methin.), 1508 (m), 1486, 1463 (m, C-H, aliphat.), 1431 (w, C-H, aliphat.), 1382 (w), 1358 (m), 1327 (m), 1311 (w), 1291 (m), 1274 (m), 1254 (m), 1240 (m), 1227 (m), 1218 (w), 1164 (w), 1128 (m), 1123 (m), 1093 (s), 1052 (w), 1022 (w), 817 (w), 758 (w), 623 (w).

C₅₂H₄₈Cl₂N₄S₂O₈ (992.2): ber. C 62.96 H 4.88 N 5.65

gef. C 62.87 H 4.83 N 5.61

6.7.1.5. Dimeres Indocarbocyanin mit 1,4-Diethinylbenzolbrücke

p-Bis-{[(5'-ethinyl-1',3',3'-trimethylindolin-2'-yl)-(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-trimethinium-perchlorat]-16'-yl}-benzol (**112**)



Die Synthese erfolgt fast analog zu der von Verbindung **106**, jedoch wird die Reaktion 6 h bei Raumtemp. und mit dem halben Ansatz durchgeführt. Die Reinigung (25 g Kieselgel, Dichlormethan/Ethanol [40/1]) und Aufarbeitung erfolgt wie für **106** beschrieben. Man erhält aus der Reaktionsmischung von 856 mg (1.50 mmol) **30c**, 97.5 mg (0.775 mmol) 1,4-Diethinylbenzol **102**, 33 mg (0.047 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 19.5 mg (0.103 mmol) CuI und 1.0 ml (7.2 mmol) wasserfreiem Triethylamin in 15 ml wasserfreiem DMF durch zweimalige Heißextraktion mit jeweils 20 ml Ethanol/Wasser (1/1) und zweimalige Heißextraktion mit jeweils 20 ml Methanol sowie anschließender Trocknung i. Vak. bei 80 °C (3 d) 162 mg (20 %) **112** als dunkles blaues Pulver vom Schmp. 257–260 °C.

¹H-NMR:

δ = 1.70 (s, 12 H, 13-, 14-H), 1.72 (s, 12 H, 13'-, 14'-H), 3.63 (s, 6 H, 12'-H), 3.69 (s, 6 H, 12-H), 6.43 (d, $^3J_{10',11} = 13.3$ Hz, 2 H, 10'-H), 6.53 (d, $^3J_{10,11} = 13.7$ Hz, 2 H, 10-H), 7.32–7.36 (m, 2 H, 5-H), 7.45–7.52 (m, 6 H, 6-, 7-, 7'-H), 7.62 (s, 4 H, 18'-, 19'-H), 7.64–7.67 (m, 4 H, 4-, 6'-H), 7.87 (d, $^4J_{4',6'} = 1.3$ Hz, 2 H, 4'-H), 8.34 ("t", 2 H, 11-H).

¹³C-NMR:

δ = 27.1 (q, C-13, -14), 27.3 (q, C-13', -14'), 31.6 (q, C-12, -12'), 48.5 (s, C-3'), 49.1 (s, C-3), 89.4 (s, C-16'), 91.8 (s, C-15'), 102.7 (d, C-10'), 103.9 (d, C-10), 111.5 (d, C-7'), 111.9 (d, C-7), 117.9 (s, C-5'), 122.4 (s, C-17' und d, C-4), 125.4 (d, C-5), 125.6 (d, C-4'), 128.6 (d, C-6), 131.6 (d, C-18', -19'), 132.3 (d, C-6'), 140.8 (s, C-9'), 140.9 (s, C-9), 142.5 (s, C-8), 143.2 (s, C-8'), 149.5 (d, C-11), 173.5 (s, C-2'), 175.2 (s, C-2).

MS (FAB): $[\text{Kat}^{2+} (\text{C}_{60}\text{H}_{60}\text{N}_4^{2+})] = 836.5$ u; $\text{ClO}_4^- = 99$ u

m/z (%): pos.: 936 (8) $[\text{Kat}^{2+} + \text{ClO}_4^-, ^{35}\text{Cl}]$, 836 (20) $[\text{Kat}^{2+} - \text{H}^+]$, 821 (10) $[(\text{Kat}^{2+} - \text{H}^+) - \text{CH}_3]$, 418 (12) $[\text{Kat}^{2+}]$, 154 (100) [NBA].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ_{max} (ϵ_{max}) = 286 nm (31 300), 344 (37 500), 504 (sh, 55 800), 544 (sh, 166 700), 554 (169 400), 578 (265 200).

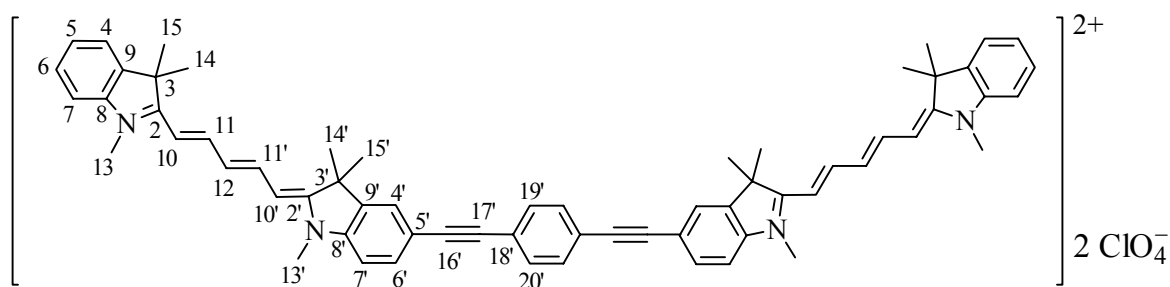
IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3081 cm⁻¹, 3062, 3054, 3043 (vw, C-H, arom.), 2970, 2930, 2914 (vw, C-H, aliph.), 2866 (vw, C-H, NCH₃), 2200 (vw, C \equiv C), 1561 (vs, C=C, arom.), 1495 (s), 1471, 1456 (vs, C-H, aliph.), 1408 (s), 1394 (vs), 1374 (s), 1262 (m), 1207 (s), 1175 (m), 1161 (m), 1110 (s), 1036 (m), 1019 (m), 928 (m), 825 (m), 697 (w), 687 (w), 653 (w), 623 (w).

$\text{C}_{60}\text{H}_{60}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_8$ (1036.1): ber. C 69.56 H 5.84 N 5.41
gef. C 69.50 H 6.29 N 5.21

6.7.1.6. Dimeres, mit 1,4-Diethinylbenzol, endgruppenverbrücktes Indodicarbocyanin

p-Bis-[[[(5'-ethinyl-1',3',3'-trimethylindolin-2'-yl)-(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-penta-methinium-perchlorat]-17'-yl]-benzol (**113**)



Zu einer Mischung von 895 mg (1.50 mmol) **35b**, 97.5 mg (0.775 mmol) 1,4-Diethinylbenzol **102**, 33 mg (0.047 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 19.5 mg (0.103 mmol) CuI und 1.0 ml (7.2 mmol) wasserfreiem Triethylamin gibt man 15 ml wasserfreies DMF. Die Reaktionsmischung wird 8 h bei Raumtemp. unter N₂-Atmosphäre gerührt. Unter kräftigem Rühren tropft man langsam 100 ml Diethylether zu, filtriert den ausgefallenen grünen Feststoff ab und wäscht ihn mit 75 ml Diethylether. Das Filterprodukt wird zweimal in jeweils 50 ml siedendem Dichlormethan gerührt, die Suspension läßt man auf Raumtemp. abkühlen und versetzt mit 50 ml Chloroform. Die nach dem letzten Abfiltrieren erhaltenen grünen glänzenden Kristalle werden mit 20 ml Chloroform gewaschen, luftgetrocknet und in 30 ml DMF aufgenommen. Diese Lösung läßt man in 150 ml einer 60 °C warmen 25proz. wässrigen Natriumperchloratlösung einfließen. Den ausgefallenen Farbstoff filtriert man ab, wäscht mit 30 ml Wasser, nimmt ihn erneut in einer Mischung aus 20 ml DMF und 30 ml Aceton auf, läßt diese Lösung unter Rühren in 120 ml 60 °C warmes dest. Wasser einfließen, filtriert aus der auf Raumtemp. abgekühlten Suspension den Farbstoff ab, wäscht mit 20 ml Wasser und trocknet ihn 2 h i. Vak. Durch zweimalige Heißextraktion mit jeweils 20 ml Methanol und anschließender Trocknung i. Vak. (3 d) werden 383 mg (45 %) **113** als feine grüne Kristalle vom Schmp. 315–318 °C (Zers.) erhalten.

¹H-NMR:

δ = 1.65 (s, 12 H, 14-, 15-H), 1.67 (s, 12 H, 14'-, 15'-H), 3.58 (s, 6 H, 13'-H), 3.68 (s, 6 H, 13-H), 6.17 (d, $^3J_{10',11'}$ = 13.5 Hz, 2 H, 10'-H), 6.35 (d, $^3J_{10,11}$ = 14.0 Hz, 2 H, 10-H), 6.51 ("t", 2 H, 12-H), 7.25–7.28 (m, 2 H, 5-H), 7.36–7.47 (m, 6 H, 7'-, 6-, 7-H), 7.54–7.56 (m, 6 H, 6'-, 19'-, 20'-H), 7.63 ("d", 2 H, 4-H), 7.80 ("s", 2 H, 4'-H), 8.21–8.33 (m, 4 H, 11-, 11'-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.7 (q, C-14, -15, 1.65^{CHC}), 26.9 (q, C-14', -15', 1.67^{CHC}), 30.9 (q, C-13', 3.58^{CHC}), 31.4 (q, C-13, 3.68^{CHC}), 48.2 (s, C-3', [1.67, 6.17]^{COL}), 49.2 (s, C-3, 1.65^{COL}), 89.0 (s, C-17', 7.54^{COL}), 91.9 (s, C-16', 7.80^{COL}), 102.9 (d, C-10', 6.17^{CHC}), 104.6 (d, C-10, 6.35^{CHC}), 110.7 (d, C-7', 7.40^{CHC}), 111.5 (d, C-7, 7.46^{CHC}, 7.26^{COL}), 117.1 (s, C-5', 7.40^{COL}), 122.3 (s, C-18', 7.54^{COL}) und (d, C-4, 7.63^{CHC}, 7.42^{COL}), 125.2 (d, C-4', 7.80^{CHC}, 7.55^{COL}), (d, C-5, 7.26^{CHC}, 7.46^{COL}) und (d, C-12, 6.51^{CHC}), 128.2 (d, C-6, 7.42^{CHC}, 7.63^{COL}), 131.4 (d, C-19', -20', 7.54^{CHC}), 132.0 (d, C-6', 7.55^{CHC}, 7.80^{COL}), 141.2 (s, C-9', 1.67^{COL}), 141.3 (s, C-9, [1.65, 7.26]^{COL}), 142.5 (s, C-8, [7.42, 7.63]^{COL}), 143.3 (s, C-8', [7.55, 7.80]^{COL}), 153.0 (d, C-11', 8.24^{CHC}), 154.8 (d, C-11, 8.30^{CHC}), 171.3 (s, C-2', [1.67, 3.58]^{COL}), 174.4 (s, C-2, [1.65, 3.68]^{COL}).

Die Zuordnung für C-11 und C-11' ist unsicher. Im COLOC fehlen die Kreuzpeaks.

Die Signale können auch vertauscht sein.

MS (FAB): $[\text{Kat}^{2+} (\text{C}_{64}\text{H}_{64}\text{N}_4^{2+})] = 888.5 \text{ u}$; $\text{ClO}_4^- = 99 \text{ u}$

m/z (%): pos.: 987 (7) $[\text{Kat}^{2+} + \text{ClO}_4^-, ^{35}\text{Cl}]$, 888 (23) $[\text{Kat}^{2+} - \text{H}^+]$, 873 (10) $[(\text{Kat}^{2+} - \text{H}^+) - \text{CH}_3]$, 444 (12) $[\text{Kat}^{2+}]$, 154 (100) [NBA].

UV/Vis (MeOH):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{max}}) = 290 \text{ nm} (34\,700)$, $364 (47\,800)$, $578 (\text{sh}, 73\,700)$, $620 (\text{sh}, 219\,200)$, $624 (\text{sh}, 225\,600)$, $666 (494\,100)$.

IR (KBr):

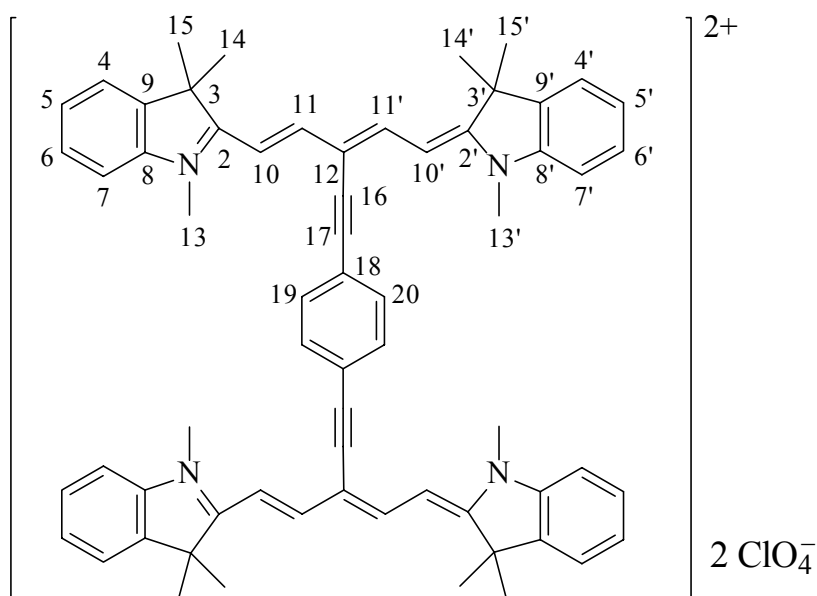
$\tilde{\nu} = 2964 \text{ cm}^{-1}$, 2928 (w, C-H, aliphatic), 1653 (w), 1647 (w), 1637 (w), 1627 (w), 1625, 1618 (w, C \equiv N), 1496 (s), 1477 (s), 1457 (vs, C-H, aliphatic), 1405 (m), 1356 (s), 1332

(s), 1212 (m), 1167 (s), 1093 (vs), 1039 (m), 1016 (m), 996 (m), 925 (m), 886 (m), 823 (m), 796 (m), 763 (m), 719 (m), 707 (m), 622 (m).

$C_{64}H_{64}Cl_2N_4O_8$ (1088.2): ber. C 70.64 H 5.93 N 5.15
gef. C 70.77 H 5.67 N 4.94

6.2.6.1.7. Dimeres, mit 1,4-Diethinylbenzol, kettenverbrücktes Indodicarbocyanin

p-Bis-{[12-ethinyl-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-pentamethinium-perchlorat]-17'-yl}-benzol (114)



Zu einer Mischung von 596 mg (1.00 mmol) **34b**, 63 mg (0.502 mmol) 1,4-Diethinylbenzol **102**, 20 mg (0.028 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 13 mg (0.069 mmol) CuI und 0.70 ml (5.1 mmol) wasserfreiem Triethylamin gibt man 10 ml wasserfreies DMF. Die Reaktionsmischung wird 16 h bei Raumtemp. unter N_2 -Atmosphäre

gerührt. Unter kräftigem Rühren tropft man langsam 10 ml Dichlormethan und anschließend 50 ml Diethylether zu, filtriert den grünen Niederschlag durch eine Extraktionshülse aus der blauen Lösung ab und wäscht dreimal mit je ca. 20 ml Diethylether/Dichlormethan = 2:1 und einmal mit 30 ml Ethylacetat nach. Der größte Teil an nicht umgesetztem **34b** und endiodiertem Indodicarbocyanin **33a** gehen dabei in Lösung.

Zur weiteren Reinigung wird eine Soxhlet-Extraktion mit Ethylacetat durchgeführt, bis die Lösung im Extraktor nicht mehr blau, sondern grün gefärbt ist, und tauscht das Lösungsmittel gegen 105 ml Ethylacetat und 45 ml Ethanol (Azeotrop) aus. Der aus einer mehrtägigen Extraktion resultierende grüne Feststoff wird abfiltriert und zweimal mit jeweils 75 ml Methanol extrahiert (Soxhlet). Nach dem letzten Filtrieren und Trocknen an der Luft liegen 102 mg grünes Pulver vor.

Der Farbstoff wird mittels Präparativer Schichtchromatographie aufgetrennt (Kieselgel, Chloroform/Toluol/Ethanol [4/3/2]). Das mit Dichlormethan/Ethanol (10/1) eluierte und von den Lösungsmitteln befreite grüne Produkt wird in ca. 200 ml Dichlormethan aufgenommen, die Lösung mit 50 ml einer 15proz. wässrigen Natriumperchloratlösung und zweimal mit je 100 ml dest. Wasser geschüttelt. Den vom Dichlormethan befreiten Farbstoff läßt man 3 h i. Vak. trocknen. Durch Heißextraktion mit 10 ml Methanol und anschließendem Trocknen i. Vak. (3 d) werden 28 mg (5 %) **114** als grünes Pulver vom Schmp. 263–265°C (Zers.) erhalten.

¹H-NMR:

δ = 1.62 (s, 24 H, 14-, 14'-, 15-, 15'-H), 3.81 (s, 12 H, 13-, 13'-H), 6.55 (d, $^3J_{10,11} = 14.2$ Hz, 4 H, 10-, 10'-H), 7.25–7.29 (m, 4 H, 5-, 5'-H), 7.35–7.39 (m, 4 H, 6-, 6'-H), 7.52 ("d", 4 H, 7-, 7'-H), 7.65 ("d", 4 H, 4-, 4'-H), 7.71 (s, 4 H, 19-, 20-H), 8.38 (d, $^3J_{11,10} = 14.1$ Hz, 2 H, 11-, 11'-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.6 (q, C-14, -14', -15, -15'), 31.4 (q, C-13, -13'), 49.3 (s, C-3, -3'), 85.7 (s, C-16), 100.2 (s, C-17), 101.9 (d, C-10, -10'), 111.5 (d, C-7, -7'), 111.7 (s, C-12), 122.3 (s, C-18), 122.5 (d, C-4, -4'), 125.4 (d, C-5, -5'), 128.3 (d, C-6, -6'), 131.5 (d, C-19, -20), 141.3 (s, C-9, -9'), 142.5 (s, C-8, -8'), 153.3 (d, C-11, -11'), 174.5 (s, C-2, -2').

MS (FAB): $[\text{Kat}^{2+} (\text{C}_{64}\text{H}_{64}\text{N}_4^{2+})] = 888.5 \text{ u}$; $\text{ClO}_4^- = 99 \text{ u}$.

m/z (%): pos.: 987 (4.3) $[\text{Kat}^{2+} + \text{ClO}_4^-, {}^{35}\text{Cl}]$, 888 (4.5) $[\text{Kat}^{2+} - \text{H}^+]$, 873 (10) $[(\text{Kat}^{2+} - \text{H}^+) - \text{CH}_3]$, 55 (100) [NBA-Bruchstück].

UV/Vis (MeOH):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{max}}) = 288 \text{ nm (30 300)}, 386 (20 500), 436 (34 700), 552 (\text{sh}, 33 700), 606 (\text{sh}, 159 900), 612 (\text{sh}, 168 300), 638 (349 200)$.

IR (KBr):

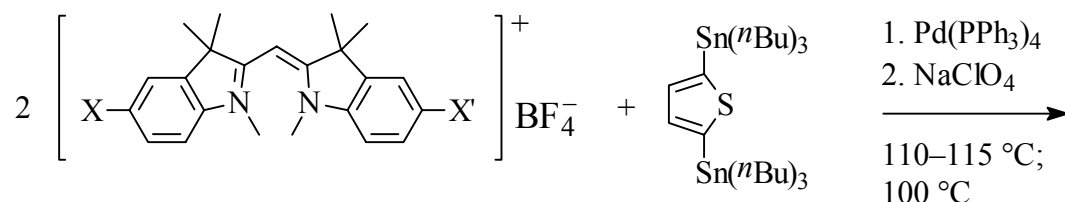
$\tilde{\nu} = 3081 \text{ cm}^{-1} (\text{w}), 2972, 2951, 2948, 2927 (\text{w}, \text{C-H, aliph.}), 2857 (\text{w}, \text{C-H, NCH}_3), 1637, 1620 (\text{w}, \text{C}\equiv\text{N}), 1591 (\text{m}, \text{C}=\text{C, aromat.}), 1498 (\text{vs}), 1483 (\text{vs}), 1461 (\text{vs}, \text{C-H, aliph.}), 1403 (\text{m}), 1370 (\text{m}), 1354 (\text{s}), 1313 (\text{vs}), 1287 (\text{s}), 1275 (\text{s}), 1255 (\text{s}), 1199 (\text{vs}), 1169 (\text{s}), 1158 (\text{s}), 1091 (\text{vs}), 1039 (\text{s}), 1017 (\text{s}), 966 (\text{m}), 924 (\text{s}), 852 (\text{m}), 831 (\text{m}), 802 (\text{s}), 759 (\text{m}), 740 (\text{s}), 696 (\text{w}), 687 (\text{w}), 624 (\text{m})$.

$\text{C}_{64}\text{H}_{64}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_8$ (1088.2): Eine befriedigende Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

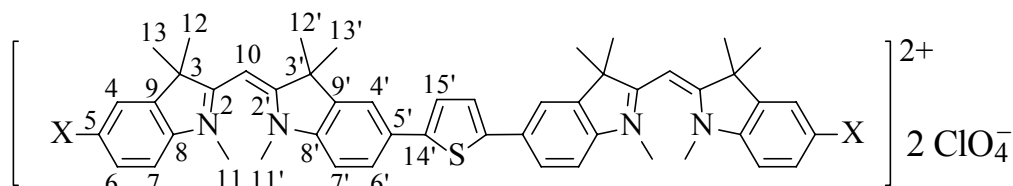
Die Signalmuster im MS-FAB pos. bei 888 u und 987 u entsprechen genau denen von Verbindung **113** mit gleicher Summenformel.

6.7.2. Dimere Cyanine mit Thiophenbrücke

6.7.2.1. Dimere Indocyanine (115, 116)



	24c	47a
X	H	Cl
X'	Br	I



	115	116
X	H	Cl

2,5-Bis-[(1',3',3'-trimethylindolin-2'-yl)-(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-perchlorat]-5'-yl}-thiophen (115)

Zu einer Mischung aus 1.492 g (3.00 mmol) **24c**, 0.993 g (1.50 mmol) 2,5-Bis-(tri-*n*-butyl)stannylthiophen **105** und 36 mg (0.031 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) gibt man 15 ml wasserfreies DMF. Die Reaktionsmischung wird 5 h bei 110–115 °C unter N₂-Atmosphäre gerührt. Unter kräftigem Rühren tropft man langsam 70 ml Diethylether in die auf Raumtemp. abgekühlte Reaktionslösung, filtriert den Niederschlag ab und wäscht mit 75 ml Diethylether. Das luftgetrocknete Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 50 g Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/Ethanol (20/1) gereinigt. Der nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel von

den Produktfraktion verbleibende und i. Vak. getrocknete Feststoff wird in Dichlormethan aufgenommen und nacheinander zweimal mit 100 ml 10proz. wässriger Natriumperchloratlösung und dreimal mit je 150 ml dest. Wasser geschüttelt. Den vom Dichlormethan befreiten Farbstoff läßt man 3 h i. Vak. trocknen. Durch Heißextraktion mit 50 ml Ethanol und anschließendem Trocknen i. Vak. (3 d) erhält man 821 mg (58 %) **115** als orangefarbenes Pulver vom Schmp. 278–279 °C (Zers.).

¹H-NMR:

δ = 1.61 (s, 12 H, 12-, 13-H), 1.66 (s, 12 H, 12'-, 13'-H), 3.31 (s, 6 H, 11'-H), 3.33 (s, 6 H, 11-H), 5.79 (s, 2 H, 10-H), 7.36–7.40 (m, 2 H, 5-H), 7.49–7.57 (m, 6 H, 6-, 7-, 7'-H), 7.67 ("d", 2 H, 4-H), 7.69 (s, 2 H, 15'-H), 7.82 (dd, $^3J_{6',7'} = 8.3$, $^4J_{6',4'} = 1.7$ Hz, 2 H, 6'-H), 8.04 (d, $^4J_{4',6'} = 1.7$ Hz, 2 H, 4'-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.3 (q, C-12, -13, 1.61^{CHC}), 26.4 (q, C-12', -13', 1.66^{CHC}), 35.6 (q, C-11, 3.33^{CHC}), 35.7 (q, C-11', 3.31^{CHC}), 50.6 (s, C-3'), 50.8 (s, C-3), 78.9 (d, C-10, 5.79^{CHC}), 112.5 (d, C-7, 7.54^{CHC}, 7.38^{COL}), 113.0 (d, C-7', 7.56^{CHC}), 119.6 (d, C-4', 8.04^{CHC}, 7.82^{COL}), 122.8 (d, C-4, 7.67^{CHC}, 7.51^{COL}), 125.4 (d, C-6', 7.82^{CHC}, 8.04^{COL} und d, C-15', 7.69^{CHC}), 125.9 (d, C-5, 7.38^{CHC}, 7.54^{COL}), 128.5 (d, C-6, 7.51^{CHC}, 7.67^{COL}), 131.3 (s, C-5', 7.56^{COL}), 139.7 (s, C-9, [1.61, 7.38]^{COL}), 140.7 (s, C-9', [1.66, 7.56]^{COL}), 142.2 (s, C-14', 7.69^{COL}), 143.3 (s, C-8', [3.31, 7.82, 8.04]^{COL}), 144.6 (s, C-8, [3.33, 7.51, 7.67]^{COL}), 181.5 (s, C-2', [1.66, 3.31]^{COL}), 182.3 (s, C-2, [1.61, 3.33]^{COL}).

MS (FAB): $[\text{Kat}^{2+} (\text{C}_{50}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{S}^{2+})] = 742.4$ u; $\text{ClO}_4^- = 99$ u.

m/z (%): pos.: 841 (7) $[\text{Kat}^{2+} + \text{ClO}_4^-, ^{35}\text{Cl}]$, 741 (26) $[\text{Kat}^{2+} - \text{H}^+]$, 727 (18) $[\text{Kat}^{2+} - \text{CH}_3^+]/[(\text{Kat}^{2+} - \text{H}^+) - \text{CH}_3 + \text{H}]$, 711 (5) $[(\text{Kat}^{2+} - \text{H}^+) - \text{CH}_3]$, 371 (10) $[\text{Kat}^{2+}]$, 55 (100) [NBA].

UV/Vis (CH_2Cl_2):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{max}}) = 252$ nm (19 400), 326 (14 000), 480 (94 600).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3065 cm⁻¹, 3056, 3029 (w, C-H, arom.), 2969, 2929 (w, C-H, aliph.), 2870 (w, C-H, NCH₃), 1621 (w, C \equiv N), 1600 (w, C=C, arom.), 1559 (vs, C=C, arom.), 1509 (w), 1502 (w), 1468 (m, C-H, aliph.), 1381 (s), 1338 (w), 1284 (w), 1238 (w), 1194 (w), 1123 (m), 1097 (s), 1021 (w), 936 (w), 809 (m), 762 (m), 753 (w), 661 (m), 647 (m), 622 (m), 604 (w).

C₅₀H₅₄Cl₂N₄O₈S (942.0): ber. C 63.75 H 5.78 N 5.95

gef. C 63.66 H 5.75 N 5.85

2,5-Bis-[(1',3',3'-trimethylindolin-2'-yl)-(5-chlor-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-perchlorat]-5'-yl}-thiophen (116)

Die Synthese erfolgt analog zu Verbindung **115**, jedoch wird die Reaktion 6 h bei 100 °C und mit einem 2/3 Ansatz durchgeführt. Die Reinigung (40 g Kieselgel, Dichlormethan/Ethanol [20/1]) und Aufarbeitung erfolgen wie für **115** beschrieben.

Man erhält aus der Reaktionsmischung von 1.157 g (2.00 mmol) **47a**, 0.662 g (1.00 mmol) 2,5-Bis-(tri-*n*-butyl)stannylthiophen **105** und 24 mg (0.021 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) in 15 ml wasserfreiem DMF nach der Aufarbeitung durch zweimalige Heißextraktion mit jeweils 30 ml Ethanol und anschließendem Trocknen i. Vak. (3 d) 420 mg (41 %) **116** als oranges Pulver vom Schmp. 313–314 °C (spontane Zers.).

¹H-NMR:

δ = 1.61 (s, 12 H, 12-, 13-H), 1.66 (s, 12 H, 12', 13'-H), 3.29 (s, 6 H, 11'-H), 3.34 (s, 6 H, 11-H), 5.79 (s, 2 H, 10-H), 7.51–7.57 (m, 4 H, 7-, 6-H), 7.59 (d, ³*J*_{7',6'} = 8.4 Hz, 2 H, 7'-H), 7.69 (s, 2 H, 15'-H), 7.82–7.84 (m, 4 H, 4-, 6'-H), 8.05 (d, ⁴*J*_{4',6'} = 1.7 Hz, 2 H, 4'-H).

^{13}C -NMR:

δ = 26.2 (q, C-12, -12', -13, -13'), 35.8 (q, C-11, -11'), 50.8 (s, C-3'), 50.9 (s, C-3), 79.2 (d, C-10), 113.3 (d, C-7'), 113.9 (d, C-7), 119.7 (d, C-4'), 123.2 (d, C-4), 125.5 (d, C-15'), 125.6 (d, C-6'), 128.3 (d, C-6), 130.2 (s, C-5), 131.6 (s, C-5'), 140.9 (s, C-9'), 141.7 (s, C-9), 142.2 (s, C-14'), 142.7 (s, C-8), 143.2 (s, C-8'), 181.6 (s, C-2'), 182.2 (s, C-2).

MS (FAB): $[\text{Kat}^{2+} (\text{C}_{50}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{S}^{2+})] = 810.4 \text{ u}$; $\text{ClO}_4^- = 99 \text{ u}$

m/z (%): pos.: 913 (10) $[\text{Kat}^{2+} + \text{ClO}_4^-, {}^{35}\text{Cl}, 2 {}^{37}\text{Cl}]$, 911 (19) $[\text{Kat}^{2+} + \text{ClO}_4^-, 2 {}^{35}\text{Cl}, {}^{37}\text{Cl}]$, 909 (16) $[\text{Kat}^{2+} + \text{ClO}_4^-, 3 {}^{35}\text{Cl}]$, 813 (28) $[\text{Kat}^{2+} - \text{H}^+, 2 {}^{37}\text{Cl}]$, 811 (86) $[\text{Kat}^{2+} - \text{H}^+, {}^{35}\text{Cl}, {}^{37}\text{Cl}]$, 809 (100) $[\text{Kat}^{2+} - \text{H}^+, 2 {}^{35}\text{Cl}]$, 797 (41) $[\text{Kat}^{2+} - \text{CH}_3^+, {}^{35}\text{Cl}, {}^{37}\text{Cl}]/[(\text{Kat}^{2+} - \text{H}^+) - \text{CH}_3 + \text{H}, {}^{35}\text{Cl}, {}^{37}\text{Cl}]$, 795 (56) $[\text{Kat}^{2+} - \text{CH}_3^+, 2 {}^{35}\text{Cl}]/[(\text{Kat}^{2+} - \text{H}^+) - \text{CH}_3 + \text{H}, 2 {}^{35}\text{Cl}]$, 781 (21) $[(\text{Kat}^{2+} - \text{H}^+) 2 \text{CH}_3, {}^{35}\text{Cl}, {}^{37}\text{Cl}]$, 779 (24) $[(\text{Kat}^{2+} - \text{H}^+) - 2 \text{CH}_3, 2 {}^{35}\text{Cl}]$, 767 (8) $[(\text{Kat}^{2+} - \text{CH}_3^+) - 2 \text{CH}_3, {}^{35}\text{Cl}, {}^{37}\text{Cl}]/[(\text{Kat}^{2+} - \text{H}^+) - 3 \text{CH}_3 + \text{H}, {}^{35}\text{Cl}, {}^{37}\text{Cl}]$, 765 (12) $[(\text{Kat}^{2+} - \text{CH}_3^+) - 2 \text{CH}_3, 2 {}^{35}\text{Cl}]/[(\text{Kat}^{2+} - \text{H}^+) - 3 \text{CH}_3 + \text{H}, 2 {}^{35}\text{Cl}]$, 749 (6) $[(\text{Kat}^{2+} - \text{H}^+) - 4 \text{CH}_3, 2 {}^{35}\text{Cl}]$, 405 (15) $[\text{Kat}^{2+}, 2 {}^{35}\text{Cl}]$.

UV/Vis (CH_2Cl_2):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{max}}) = 254 \text{ nm} (20\,000)$, $324 (12\,900)$, $486 (90\,700)$.

IR (KBr):

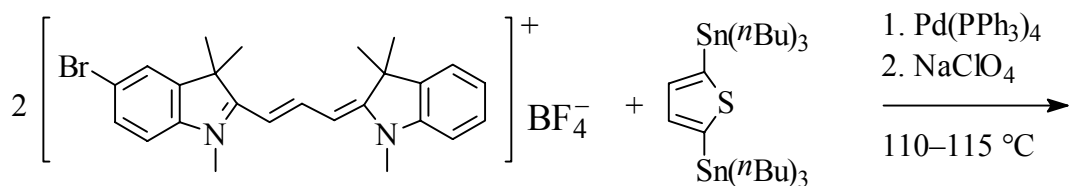
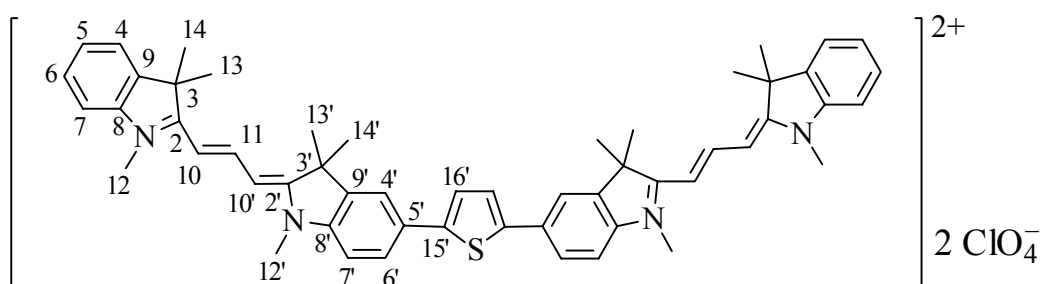
$\tilde{\nu} = 3066 \text{ cm}^{-1}$, 3023 (w, C-H, arom.), 2971, 2929 (w, C-H, aliph.), 1619 (w, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1558 (vs, $\text{C}=\text{C}$, arom.), 1470 (s, C-H, aliph.), 1421 (m), 1380 (s), 1255 (m), 1240 (m), 1194 (m), 1122 (vs), 1108 (s), 1092 (vs), 828 (m), 812 (m), 662 (m), 637 (m), 625 (m).

$\text{C}_{50}\text{H}_{52}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_8\text{S}$ (1010.9): ber. C 59.41 H 5.18 N 5.54

gef. C 59.19 H 5.16 N 5.27

6.7.2.2. Dimeres Indocarbocyanin

2,5-Bis-{-[(1',3',3'-trimethylindolin-2'-yl)-(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-trimethinium-perchlorat]-5'-yl}-thiophen (119)

**30b**

Die Synthese erfolgt in Anlehnung an Verbindung **115**.

Im Unterschied zu **115** wird der Ansatz bis auf die Lösungsmittelmenge (2/3) halbiert, beträgt die Reaktionsdauer nur 4 h und das Reaktionprodukt wird mit 60 ml Diethylether ausgefällt. Die Reinigung (40 g Kieselgel, Dichlormethan/Ethanol [50/1]) und Aufarbeitung erfolgen wie für **115** beschrieben.

Man erhält aus der Reaktionsmischung von 0.785 g (1.50 mmol) **30b**, 0.50 g (0.75 mmol) 2,5-Bis-(tri-*n*-butyl)stannylthiophen **105** und 18 mg (0.016 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) in 10 ml wasserfreiem DMF nach der Aufarbeitung durch zweimalige Heißextraktion mit jeweils 40 ml Ethanol/Benzol (1/1), zweimaliger Heißextraktion des abfiltrierten Farbstoffs mit jeweils 20 ml Ethanol und anschließender Trocknung des ausgefallenen Produkts i. Vak. (2 d) 98 mg (13 %) **119** als blaues Pulver vom Schmp. 252–256°C (undeutlich zu erkennen).

¹H-NMR:

δ = 1.70 (s, 12 H, 13-, 14-H), 1.75 (s, 12 H, 13'-, 14'-H), 3.66 (s, 6 H, 12'-H), 3.67 (s, 6 H, 12-H), 6.43–6.49 (m, 4 H, 10-, 10'-H), 7.30–7.34 (m, 2 H, 5-H), 7.46–7.51 (m, 6 H, 6-, 7-, 7'-H), 7.64 ("d", 2 H, 4-H), 7.68 (s, 2 H, 16'-H), 7.77 (dd, $^3J_{6',7'} = 8.3$, $^4J_{6',4'} = 1.5$ Hz, 2 H, 6'-H), 8.00 (d, $^4J_{4',6'} = 1.5$ Hz, 2 H, 4'-H), 8.34 ("t", 2 H, 11-H).

¹³C-NMR:

δ = 27.2 (q, C-13, -14), 27.3 (q, C-13', -14'), 31.4 (q, C-12, -12'), 48.8 (s, C-3'), 48.9 (s, C-3), 102.9 (d, C-10'), 103.2 (d, C-10), 111.6 (d, C-7), 111.9 (d, C-7'), 119.2 (d, C-4'), 122.4 (d, C-4), 125.3 (d, C-5 und d, C-16'), 125.5 (d, C-6'), 128.6 (d, C-6), 130.6 (s, C-5'), 140.6 (s, C-9), 141.5 (s, C-9'), 142.1 (s, C-8'), 142.2 (s, C-15'), 142.6 (s, C-8), 149.2 (d, C-11), 173.6 (s, C-2'), 174.5 (s, C-2).

Die Verbindung zeigt im ¹H-NMR-Spektrum schwache (10 % des Integrals) hochfeldverschobene Signale neben den Signalen für 4-H, 6'-H und 4'-H, die das gleiche Aufspaltungsmuster zeigen wie letztere: 7.64 (d, 3J), 7.77 (dd) und 7.97 (d, 4J).

Diese Peaks wurden schon zu Beginn der Reinigung im Routine-¹H-NMR-Spektrum mit vergleichbarem Intensitätsverhältnis zu den Hauptsignalen beobachtet. Trotz der oben beschriebenen mehrfachen Reinigungsversuche änderten sich die Signalintensitäten nicht. Sollte es sich bei diesen Peaks um eine Verureinigung handeln (Die Verbindung ist DC-einheitlich), so muß sie **119** sehr ähnlich sein, da sonst keine befriedigende Elementaranalyse zu erhalten gewesen wäre. Das Vorhandensein eines Isomers kann weder bewiesen noch ausgeschlossen werden.

MS (FAB): [Kat²⁺ (C₅₄H₅₈N₄S²⁺)] = 794.5 u.

m/z (%): pos.: 794 (12) [Kat²⁺ - H⁺], 779 (10) [(Kat²⁺ - H⁺) - CH₃], 154 (100) [NBA].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 284 nm (20 500), 348 (18 200), 510 (sh, 56 100), 520 (sh, 74 000), 554 (sh, 148 300), 580 (sh, 176 700), 598 (193 200).

IR (KBr):

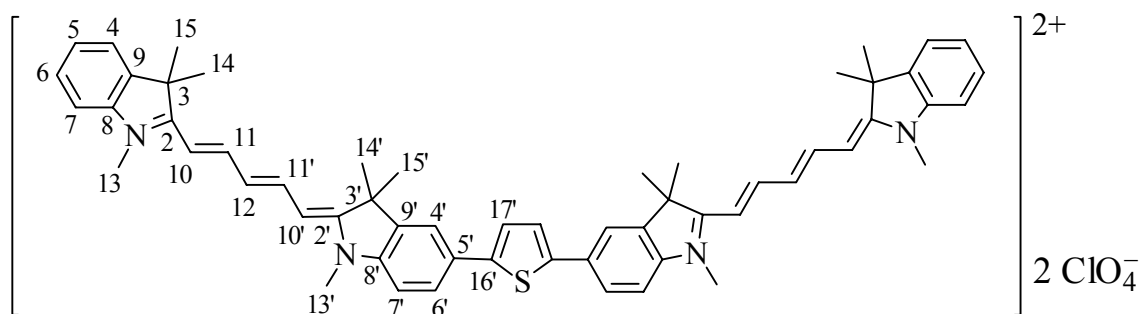
$\tilde{\nu}$ = 2971 cm^{-1} , 2927 (vw, C-H, aliphat.), 2856, 2852 (vw, C-H, NCH₃), 1616 (vw, C \equiv N), 1560 (s, C=C, aromat./C \equiv C, methin.), 1493 (m), 1451 (vs, C-H, aliphat.), 1409 (s), 1386 (vs), 1291 (m), 1265 (m), 1206 (vs), 1170 (m), 1141 (m), 1122 (vs), 1071 (s), 1035 (m), 1017 (m), 958 (m), 922 (m), 859 (w), 825 (m), 794 (m), 766 (w), 745 (w), 694 (w), 670 (w), 622 (w).

C₅₄H₅₈Cl₂N₄O₈S (994.1): ber. C 65.25 H 5.88 N 5.64

gef. C 65.04 H 5.88 N 5.60

6.7.2.3. Dimeres Indodicarbocyanin

2,5-Bis-{[(1',3',3'-trimethylindolin-2'-yl)-(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-pentamethinium-perchlorat]-5'-yl}-thiophen (120)



Die Synthese erfolgt in Anlehnung an Verbindung **115**.

Im Unterschied zu **115** wird der Ansatz bis auf die Lösungsmittelmenge auf 2/3 beschränkt, beträgt die Reaktionsdauer 12 h und das Reaktionsprodukt wird durch Zugabe zunächst mit 25 ml Chloroform und dann 40 ml Diethylether ausgefällt. Die Reinigung (40 g Kieselgel, Dichlormethan/Ethanol [30/1]) und Aufarbeitung erfolgen wie für **115** beschrieben.

Man erhält aus der Reaktionsmischung von 1.099 g (2.00 mmol) **35a**, 0.704 g (1.06 mmol) 2,5-Bis-(tri-*n*-butyl)stannylthiophen **105** und 24 mg (0.021 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) in 15 ml wasserfreiem DMF nach der Aufarbeitung durch viermalige Heißextraktion mit jeweils 30 ml Methanol des immer wieder abfiltrierten Farbstoffs und anschließender Trocknung des Produkts i. Vak. (2 d) 91 mg (8 %) **120** als grünliches Pulver vom Schmp. 234–238°C (undeutlich zu erkennen).

¹H-NMR:

δ = 1.57 (s, 12 H, 14-, 15-H), 1.62 (s, 12 H, 14'-, 15'-H), 3.66 (s, 6 H, 13'-H), 3.68 (s, 6 H, 13-H), 6.16–6.22 (m, 4 H, 10-, 10'-H), 6.42 ("t", 2 H, 12-H), 7.14–7.18 (m, 2 H, 5-H), 7.31–7.35 (m, 2 H, 6-H), 7.38–7.42 (m, 4 H, 7-, 7'-H), 7.49 (s, 2 H, 17'-H), 7.53–7.55 (m, 4 H, 4-, 6'-H), 7.88 ("s", 2 H, 4'-H), 8.15–8.21 (m, 4 H, 11-, 11'-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.7 (q, C-14, -15), 26.9 (q, C-14', -15'), 30.9 (q, C-13, -13'), 48.6 (s, C-3'), 48.8 (s, C-3), 103.4 (d, C-10'), 103.5 (d, C-10), 111.0 (d, C-7), 111.3 (d, C-7'), 118.8 (d, C-4'), 122.2 (d, C-4), 124.6 (d, C-5), 124.7 (d, C-17), 125.0 (d, C-12), 125.1 (d, C-6'), 128.1 (d, C-6), 130.1 (s, C-5'), 141.0 (s, C-9), 141.9 (s, C-9') und (s, C-16), 142.2 (s, C-8'), 142.6 (s, C-8), 153.2 (d, C-11'), 153.8 (d, C-11), 172.0 (s, C-2'), 173.2 (s, C-2).

Die Zuordnung der Signale für C-11 und C-11' ist unsicher.

Diese Verbindung zeigt im gesamten ¹H-NMR-Spektrum schwache (5 % des Integrals) meist tieffeldverschobene Peaks neben fast allen Hauptpeaks, die das gleiche Aufspaltungsmuster zeigen wie letztere.

Auch hier ist eine Verringerung der integralen Verhältnisse zu Gunsten der gewünschten Signale im Laufe der Reinigung nicht zu beobachten.

MS (FAB): [Kat²⁺ (C₅₈H₆₂N₄S²⁺)] = 846.5 u; ClO₄[−] = 99 u.

m/z (%): pos.: 946 (6) [Kat²⁺ + ClO₄[−], ³⁵Cl], 846 (19) [Kat²⁺ - H⁺], 831 (10) [(Kat²⁺ - H⁺) - CH₃], 423 (11) [Kat²⁺], 154 (100) [NBA].

UV/Vis (MeOH):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 290 nm (15 400), 370 (22 100), 634 (sh, 182 900), 638 (sh, 186 100), 642 (sh, 188 900), 692 (314 000).

IR (KBr):

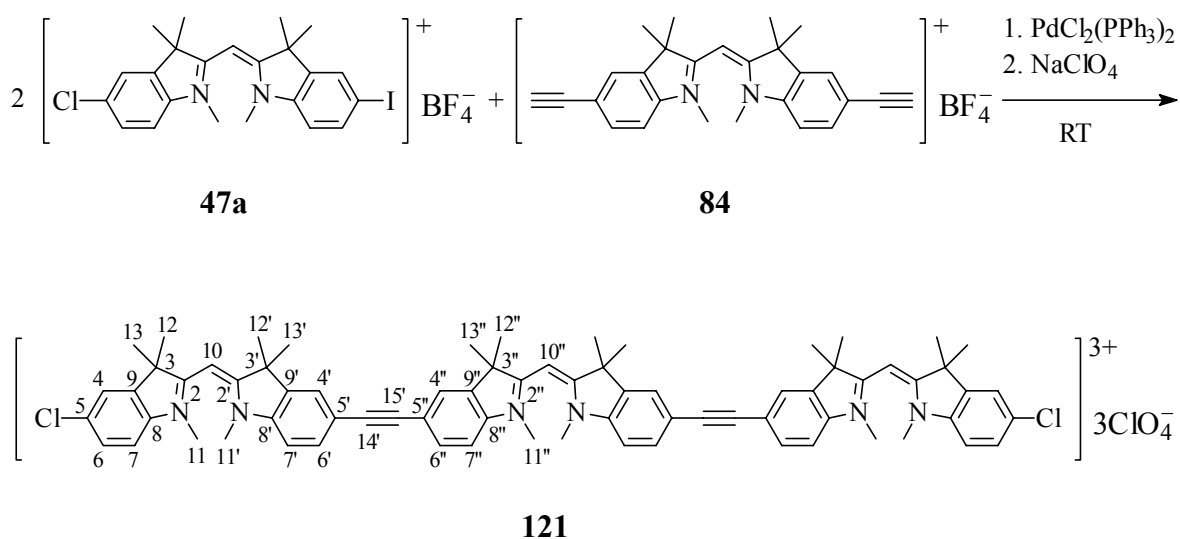
$\tilde{\nu}$ = 2966 cm^{-1} , 2928 (w, C-H, aliphat.), 2857 (vw, C-H, NCH_3), 1577 (w), 1497, 1477 (vs, C=C, aromat./C \equiv C, methin.), 1457 (vs, C-H, aliphat.), 1400 (m), 1356 (vs), 1335 (s), 1259 (m), 1217 (m), 1166 (vs), 1159 (vs), 1092 (vs), 1071 (vs), 1038 (v), 1017 (s), 994 (s), 922 (s), 814 (m), 795 (s), 746 (m), 718 (m), 708 (m), 680 (w), 670 (w), 623 (w).

$\text{C}_{58}\text{H}_{62}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{S}$ (1046.1): ber. C 66.59 H 5.97 N 5.36

gef. C 66.27 H 6.12 N 5.19

6.7.3. Trimere Cyanine mit Indolinendgruppen und Ethinbrücke

6.7.3.1. Bis(5''-{[(5'-ethinyl-1',3',3'-trimethylindolin-2'-yl)-(5-chlor-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-perchlorat]-15'-yl}-1'',3'',3''-trimethylindolin-2''-yl)-monomethinium-perchlorat (121)



Zu einer Mischung von 0.868 g (1.50 mmol) **47a**, 0.350 g (0.75 mmol) **84**, 66 mg (0.094 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 39 mg (0.20 mmol) CuI und 1.5 ml (10.7 mmol) wasserfreiem Triethylamin gibt man 30 ml wasserfreies DMF. Die Reaktionsmischung wird 12–14 h bei Raumtemp. unter N₂-Atmosphäre gerührt. Unter kräftigem Rühren tropft man langsam 50 ml Methanol und dann 150 ml Diethylether zu, filtriert den Niederschlag ab und wäscht mit 75 ml Diethylether. Das luftgetrocknete Rohprodukt wird einer eintägigen Heißextraktion mit Chloroform unterworfen und der Extraktionshüllenrückstand säulenchromatographisch an 40 g Flash-Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/Ethanol (20/1) gereinigt. Der nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel von den Produktfraktionen resultierende und i. Vak. getrocknete Feststoff wird in Dichlormethan aufgenommen und nacheinander zweimal mit je 100 ml 15proz. wässriger Natriumperchloratlösung und dreimal mit je 150 ml dest. Wasser geschüttelt. Den vom Dichlormethan befreiten Farbstoff läßt man 3 h i. Vak. trocknen. Durch zweimalige Heißextraktion mit je 20 ml Aceton und zweimalige

Heißextraktion mit je 20 ml Methanol erhält man nach anschließendem Trocknen i. Vak. bei 80 °C (4 d) 54 mg (5 %) **121** als gelboranges Pulver vom Schmp. 277–278 °C (Zers.).

¹H-NMR:

δ = 1.61 (s, 12 H, 12-, 13-H), 1.62 (s, 12 H, 12'-, 13'-H), 1.63 (s, 12 H, 12"-, 13"-H), 3.30 (s, 6 H, 11'-H), 3.32 (s, 6 H, 11-H), 3.34 (s, 6 H, 11"-H), 5.80 (s, 2 H, 10-H), 5.84 (s, 1 H, 10"-H), 7.54–7.61 (m, 8 H, 7-, 6-, 7'-, 7"-H), 7.70–7.73 (m, 4 H, 6'-, 6"-H), 7.84 (d, $^4J_{4,6}$ = 1.7 Hz, 2 H, 4-H), 7.90 ("s", 2 H, 4'-H), 7.91 ("s", 2 H, 4"-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.0 (q, C-12, -13), 26.2 (q, C-12', -13') und (q, C-12", -13"), 35.76 (q, C-11', 3.30^{CHC}), 35.84 (q, C-11", 3.34^{CHC}), 35.9 (q, C-11, 3.32^{CHC}), 50.7 (s, C-3', 1.62^{COL}), 50.8 (s, C-3", 1.63^{COL}), 51.1 (s, C-3, 1.61^{COL}), 79.3 (d, C-10, 5.80^{CHC}), 79.6 (d, C-10"), 89.8 und 89.9 (s, C-14' und s, C-15'), 112.9 (d, C-7', 7.58^{CHC}), 113.1 (d, C-7", 7.60^{CHC}), 114.2 (d, C-7, 7.55^{CHC}), 119.3 (s, C-5', 7.58^{COL}), 119.5 (s, C-5", 7.60^{COL}), 123.2 (d, C-4, 7.84^{CHC}), 125.7 (d, C-4' und d, C-4", 7.91^{CHC}, 7.71^{COL}), 128.4 (d, C-6, 7.58^{CHC}), 130.5 (s, C-5, 7.55^{COL}), 131.9 (d, C-6' und d, C-6", 7.71^{CHC}), 140.3 (s, C-9', [1.62, 7.58]^{COL}), 140.4 (s, C-9", 7.60^{COL}), 141.9 (s, C-9, 1.61^{COL}), 142.6 (s, C-8, [3.32, 7.84]^{COL}), 143.9 (s, C-8"), 144.0 (s, C-8'), 182.0 (s, C-2', [1.62, 3.30]^{COL}), 182.3 (s, C-2", [1.63, 3.34]^{COL}), 182.4 (s, C-2, [1.61, 3.32]^{COL}).

Zur Signalzuordnung sind ferner die chemischen Verschiebungen der Atome der Farbstoffe **84** und **83** herangezogen worden.

MS (FAB): $[\text{Kat}^{3+} (\text{C}_{73}\text{H}_{75}\text{Cl}_2\text{N}_6^{3+})] = 1105.5 \text{ u}$; $\text{ClO}_4^- = 99 \text{ u}$.

m/z (%): pos.: 1206 (0.7) $[(\text{Kat}^{3+} - \text{H}^+) + \text{ClO}_4^-, 2 \text{ }^{35}\text{Cl}, \text{ }^{37}\text{Cl}]$, 1204 (0.6) $[(\text{Kat}^{3+} - \text{H}^+) + \text{ClO}_4^-, 3 \text{ }^{35}\text{Cl}]$, 1106 (2) $[\text{Kat}^{3+} - 2 \text{ H}^+, \text{ }^{35}\text{Cl}, \text{ }^{37}\text{Cl}]$, 1104 (2) $[\text{Kat}^{3+} - 2 \text{ H}^+, 2 \text{ }^{35}\text{Cl}]$, 1091 (2.2) $[(\text{Kat}^{3+} - 2 \text{ H}^+) - \text{CH}_3, \text{ }^{35}\text{Cl}, \text{ }^{37}\text{Cl}]$, 1089 (2) $[(\text{Kat}^{3+} - 2 \text{ H}^+) - \text{CH}_3, 2 \text{ }^{35}\text{Cl}]$, 552 (4) $[\text{Kat}^{3+} - \text{H}^+, 2 \text{ }^{35}\text{Cl}]$, 154 (100) [NBA].

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ_{max} (ϵ_{max}) = 266 nm (36 600), 290 (32 000), 306 (sh, 25 400), 494 (162 300).

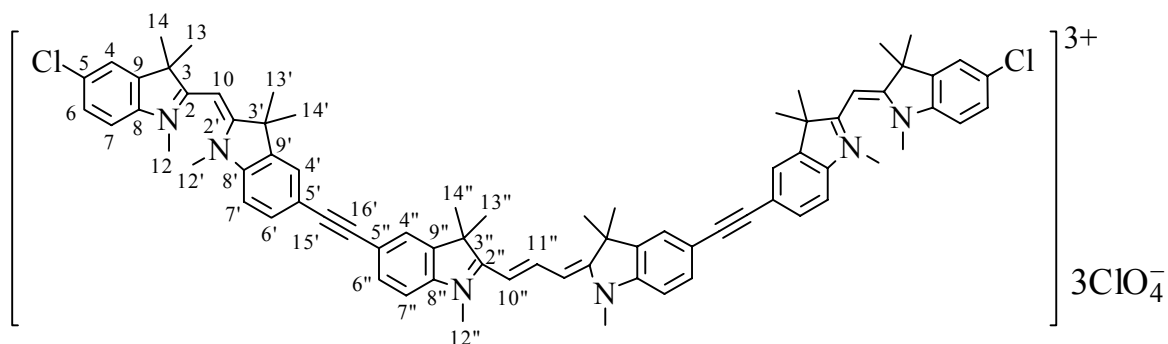
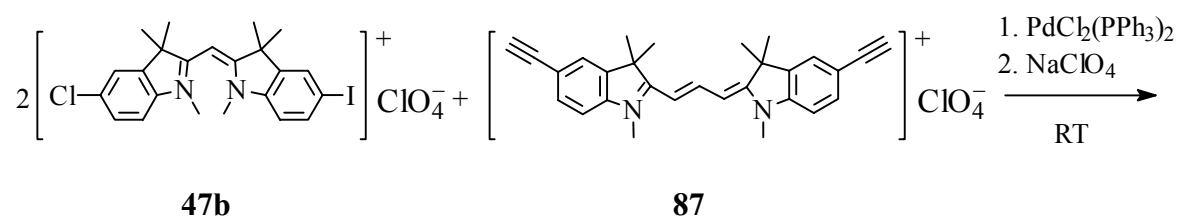
IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2968 cm^{-1} , 2929 (w, C-H, aliph.), 1668 (w), 1652 (w), 1619 (m, C \equiv N), 1600 (m, C=C, aromat.), 1558 (vs, C=C, aromat.), 1507 (m), 1472 (m, C-H, aliph.), 1421 (m), 1379 (s), 1338 (m), 1284 (m), 1268 (m), 1237 (m), 1194 (m), 1122 (s), 1093 (s), 910 (w), 828 (w), 771 (w), 657 (m), 636 (m), 623 (m).

$\text{C}_{73}\text{H}_{75}\text{Cl}_5\text{N}_6\text{O}_{12}$ (1405.7): ber. C 62.37 H 5.38 N 5.98

gef. C 62.03 H 5.46 N 5.72

6.7.3.2. Bis(5''-{[(5'-ethynyl-1',3',3'-trimethylindolin-2'-yl)-(5-chlor-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-perchlorat]-16'-yl}-1'',3'',3''-trimethylindolin-2''-yl)-trimethinium-perchlorat (122)



Zu einer Mischung aus 0.621 g (1.05 mmol) **47b**, 0.253 g (0.50 mmol) **87**, 44 mg (0.063 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 26 mg (0.13 mmol) CuI und 1.0 ml (7.1 mmol) wasserfreiem Triethylamin gibt man 15 ml wasserfreies DMF. Die

Reaktionsmischung wird 6 h bei Raumtemp. unter N₂-Atmosphäre gerührt. Unter kräftigem Rühren tropft man zunächst langsam 20 ml Diethylether zu, filtriert den ausgefallenen polaren Feststoff ab und wäscht mit 20 ml Diethylether. Das Filterprodukt wird verworfen und aus den Filtraten durch Zutropfen von 100 ml Diethylether unter kräftigem Rühren das gewünschte Rohprodukt ausgefällt, abfiltriert und mit 50 ml Diethylether gewaschen. Das luftgetrocknete Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 60 g Kieselgel gereinigt. Zunächst verwendet man ein Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/Ethanol (40/1), bis alles nichtumgesetztes Monomethin **47a** abgetrennt ist, und erhöht dann die Polarität des Laufmittels durch Verwendung eines Gemisches von Dichlormethan/Ethanol (20/1). Der nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel von den Produktfraktionen resultierende und i. Vak. getrocknete Feststoff wird in Dichlormethan aufgenommen und nacheinander einmal mit 75 ml 15proz. wässriger Natriumperchloratlösung und dreimal mit je 150 ml dest. Wasser geschüttelt. Den vom Dichlormethan befreiten Farbstoff läßt man 3 h i. Vak. trocknen. Durch Heißextraktion mit 30 ml Methanol, 40 ml Ethanol/Wasser (1/1) und abschließend mit 20 ml Ethanol sowie anschließendem Trocknen i. Vak. bei 80 °C (3 d) erhält man 89 mg (12 %) **122** als blaurotes Pulver. Die Verbindung beginnt ab 280–283 °C zusammenzusinken und sich schwarz zu färben. Der Schmp. ist nicht genau festzustellen.

¹H-NMR:

δ = 1.61 (s, 12 H, 13-, 14-H), 1.62 (s, 12 H, 13'-, 14'-H), 1.74 (s, 12 H, 13"-, 14"-H), 3.30 (s, 6 H, 12'-H), 3.32 (s, 6 H, 12-H), 3.68 (s, 6 H, 12"-H), 5.80 (s, 2 H, 10-H), 6.53 (d, $^3J_{10'',11''} = 13.5$ Hz, 2 H, 10"-H), 7.54–7.59 (m, 8 H, 7"-, 7-, 6-, 7'-H), 7.66–7.71 (m, 4 H, 6"-, 6'-H), 7.84 (d, $^4J_{4,6} = 1.7$ Hz, 2 H, 4-H), 7.89 (d, $^4J_{4',6'} = 1.3$ Hz, 2 H, 4'-H), 7.90 (d, $^4J_{4'',6''} = 1.1$ Hz, 2 H, 4"-H), 8.37 (t, $^3J_{11'',10''} = 13.5$ Hz, 1 H, 11"-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.0 (q, C-13, -14, 1.61^{CHC}), 26.2 (q, C-13', -14', 1.62^{CHC}), 27.1 (q, C-13'', -14'', 1.74^{CHC}), 31.6 (q, C-12'', 3.68^{CHC}), 35.7 (q, C-12', 3.30^{CHC}), 35.9 (q, C-12, 3.32^{CHC}), 48.8 (s, C-3'', 1.74^{COL}), 50.6 (s, C-3', 1.62^{COL}), 51.1 (s, C-3, 1.61^{COL}), 79.3 (d, C-10, 5.80^{CHC}), 89.8 (s, C-15', 7.89^{COL}), 90.0 (s, C-16', 7.90^{COL}), 103.8 (d, C-10'', 6.53^{CHC}), 112.0 (d, C-7'', 7.55^{CHC}), 112.9 (d, C-7', 7.58^{CHC}), 114.1 (d, C-7, 7.55^{CHC}), 118.6 (s, C-5'', 7.55^{COL}), 119.4 (s, C-5', 7.58^{COL}), 123.2 (d, C-4, 7.84^{CHC}), 125.4 (d, C-4'',

7.90^{CHC}), 125.6 (d, C-4', 7.89^{CHC}, 7.71^{COL}), 128.3 (d, C-6, 7.57^{CHC}, 7.84^{COL}), 130.5 (s, C-5), 131.8 (d, C-6', 7.71^{CHC}, 7.89^{COL}), 132.1 (d, C-6'', 7.68^{CHC}), 140.2 (s, C-9', 1.62^{COL}), 141.2 (s, C-9'', 1.75^{COL}), 141.8 (s, C-9, 1.61^{COL}), 142.6 (s, C-8, [3.32, 7.84]^{COL}), 142.9 (s, C-8'', [7.68, 7.90]^{COL}), 143.9 (s, C-8', [3.30, 7.71, 7.89]^{COL}), 149.6 (d, C-11''), 174.4 (s, C-2'', [1.74, 3.68]^{COL}), 181.9 (s, C-2', [1.62, 3.30]^{COL}), 182.4 (s, C-2, [1.61, 3.32]^{COL}).

Das Signal für C-11'' ist nur sehr schwach. Die chemische Verschiebung wurde direkt aus dem geplotteten Spektrum ermittelt.

Zur Signalzuordnung sind ferner die chemischen Verschiebungen der Atome der Farbstoffe **87** und **83** herangezogen worden.

MS (FAB): $[\text{Kat}^{3+} (\text{C}_{75}\text{H}_{77}\text{Cl}_2\text{N}_6^{3+})] = 1131.6 \text{ u}$; $\text{ClO}_4^- = 99 \text{ u}$.

m/z (%): pos.: 1232 (0.3) $[(\text{Kat}^{3+} - \text{H}^+) + \text{ClO}_4^-, 2 \text{ }^{35}\text{Cl}, \text{ }^{37}\text{Cl}]$, 1130 (1.0) $[\text{Kat}^{3+} - 2 \text{ H}^+, 2 \text{ }^{35}\text{Cl}]$, 1115 (1.2) $[(\text{Kat}^{3+} - 2 \text{ H}^+) - \text{CH}_3, 2 \text{ }^{35}\text{Cl}]$, 566 (1.7) $[\text{Kat}^{3+} - \text{H}^+, \text{ }^{35}\text{Cl}, \text{ }^{37}\text{Cl}]$, 154 (72) [NBA], 55 (100) [NBA-Bruchstück].

UV/Vis (CH_2Cl_2):

λ_{max} (ϵ_{max}) = 254 nm (33 000), 290 (27 600), 316 (30 300), 390 (sh, 12 700), 468 (82 300), 492 (sh, 42 200), 532 (sh, 58 100), 566 (127 000), 600 (175 600).

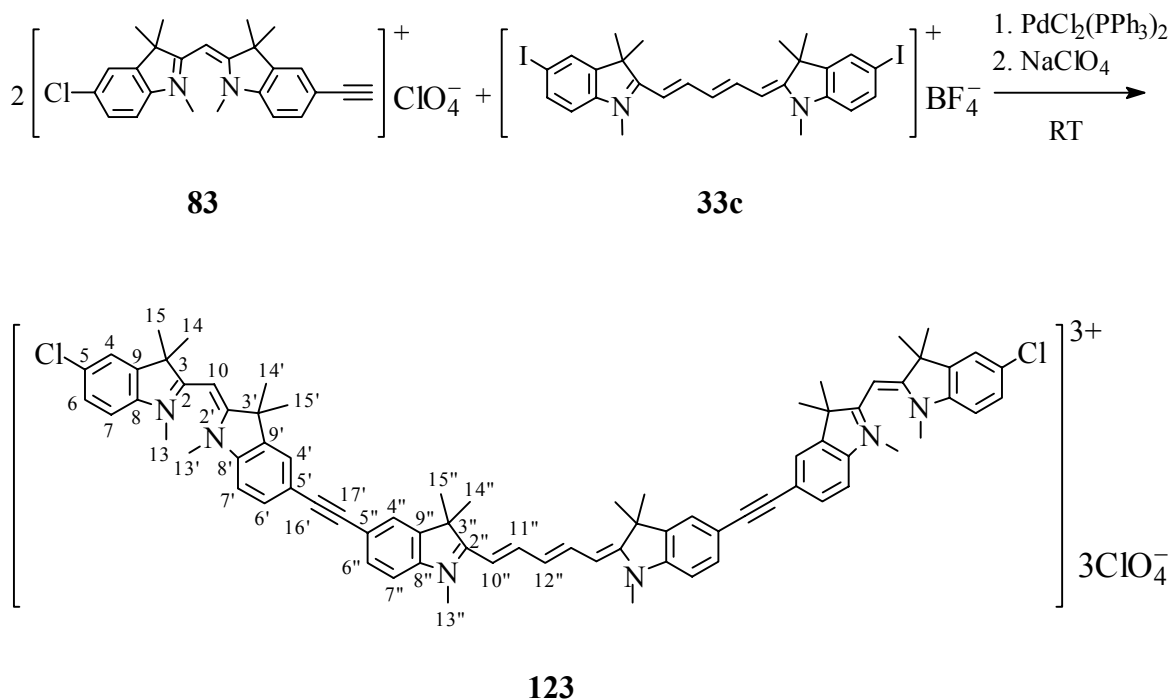
IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 2967 \text{ cm}^{-1}$, 2928 (w, C-H, aliph.), 2871, 2857 (w, C-H, NCH_3), 1617 (w, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1599 (m, $\text{C}=\text{C}$, aromat.), 1560 (vs, $\text{C}=\text{C}$, aromat.), 1467 (s, C-H, aliph.), 1458 (vs, C-H, aliph.), 1409 (s), 1381 (vs), 1344 (m), 1289 (m), 1263 (m), 1249 (m), 1206 (s), 1174 (m), 1115 (vs), 1092 (vs), 1033 (m), 952 (m), 936 (m), 906 (m), 878 (w), 825 (m), 752 (w), 734 (w), 698 (w), 664 (m), 649 (m), 636 (m), 623 (m).

$\text{C}_{75}\text{H}_{77}\text{Cl}_5\text{N}_6\text{O}_{12}$ (1431.7):

Eine befriedigende Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

6.7.3.3. Bis(5''-{[(5'-ethinyl-1',3',3'-trimethylindolin-2'-yl)-(5-chlor-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-perchlorat]-17'-yl}-1'',3'',3''-trimethylindolin-2''-yl)-pentamethinium-perchlorat (123)



Zu einer Mischung von 0.431 g (0.88 mmol) **83**, 0.289 g (0.40 mmol) **33c**, 35 mg (0.050 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 20 mg (0.11 mmol) CuI und 0.8 ml (5.7 mmol) wasserfreiem Triethylamin gibt man 15 ml wasserfreies DMF. Die Reaktionsmischung wird 10 h bei Raumtemp. unter N₂-Atmosphäre gerührt. Unter kräftigem Rühren tropft man langsam 30 ml Diethylether in die grüne Reaktionslösung, filtriert den ausgefallenen polaren Feststoff ab und wäscht mit 30 ml Diethylether. Das luftgetrocknete grüne Rohprodukt wird säulenchromatographisch an 50 g Kieselgel gereinigt. Zunächst verwendet man ein Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/Ethanol (40/1), bis das Monomethin **83** sowie entstandenes gelbes und blaues Nebenprodukt abgetrennt sind, und erhöht dann die Polarität des Laufmittels durch Verwendung eines Gemisches von Dichlormethan/Ethanol (20/1). Der nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel von den grünen Produktfraktionen resultierende und i. Vak. getrocknete Feststoff wird in Dichlormethan aufgenommen und nacheinander zweimal mit jeweils 75 ml 15proz. wässriger Natriumperchloratlösung und dreimal mit jeweils 150 ml dest. Wasser

geschüttelt. Den vom Dichlormethan befreiten Farbstoff läßt man 3 h i. Vak. trocknen. Durch Heißextraktion mit 20 ml Ethanol, 40 ml Ethanol/Wasser (1/1) und abschließend erneut mit 20 ml Ethanol sowie anschließendem Trocknen i. Vak. bei 60 °C (3 d) werden 99 mg (17 %) **123** als grünes Pulver erhalten. Die Verbindung beginnt ab 271–275 °C zusammenzusinken und sich schwarz zu färben. Der Schmp. ist nicht genau festzustellen.

¹H-NMR:

δ = 1.61 (s, 12 H, 14-, 15-H), 1.62 (s, 12 H, 14'-, 15'-H), 1.73 (s, 12 H, 14"-, 15"-H), 3.30 (s, 6 H, 13'-H), 3.32 (s, 6 H, 13-H), 3.63 (s, 6 H, 13"-H), 5.79 (s, 2 H, 10-H), 6.34 (d, $^3J_{10'',11''} = 13.8$ Hz, 2 H, 10"-H), 6.61 (t, $^3J_{12'',11''} = 12.3$ Hz, 1 H, 12"-H), 7.46 (d, $^3J_{7'',6''} = 8.4$ Hz, 2 H, 7"-H), 7.53–7.59 (m, 6 H, 7-, 7'-, 6-H), 7.62 ("d", 2 H, 6"-H), 7.67–7.69 (m, 2 H, 6'-H), 7.84 (d, $^4J_{4,6} = 1.7$ Hz, 2 H, 4-H), 7.86 (d, $^4J_{4',6'} = 1.2$ Hz, 2 H, 4'-H), 7.90 ("s", 2 H, 4"-H), 8.37 ("t", 2 H, 11"-H).

¹³C-NMR:

δ = 26.0 (q, C-14, -15, 1.61^{CHC}), 26.2 (q, C-14', -15', 1.62^{CHC}), 26.8 (q, C-14'', -15'', 1.73^{CHC}), 31.2 (q, C-13'', 3.63^{CHC}), 35.7 (q, C-13', 3.30^{CHC}), 35.9 (q, C-13, 3.32^{CHC}), 48.7 (s, C-3'', 1.73^{COL}), 50.7 (s, C-3', 1.62^{COL}), 51.0 (s, C-3, 1.61^{COL}), 79.3 (d, C-10, 5.79^{CHC}), 89.6 (s, C-16', [7.67, 7.86]^{COL}), 90.3 (s, C-17', [7.62, 7.90]^{COL}), 104.1 (d, C-10'', 6.34^{CHC}), 111.4 (d, C-7'', 7.46^{CHC}), 112.9 (d, C-7', 7.57^{CHC}), 114.1 (d, C-7, 7.55^{CHC}), 117.9 (s, C-5'', 7.46^{COL}), 119.5 (s, C-5', 7.57^{COL}), 123.2 (d, C-4, 7.84^{CHC}), 125.4 (d, C-4'', 7.90^{CHC}), 125.5 (d, C-4', 7.86^{CHC}, 7.67^{COL}), 126.4 (d, C-12''), 128.4 (d, C-6, 7.57^{CHC}, 7.84^{COL}), 130.5 (s, C-5, 7.55^{COL}), 131.7 (d, C-6', 7.67^{CHC}, 7.86^{COL} und d, C-6''), 140.2 (s, C-9', [1.62, 7.57]^{COL}), 141.6 (s, C-9'', 1.73^{COL}), 141.8 (s, C-9, 1.61^{COL}), 142.5 (s, C-8, [3.32, 7.57, 7.84]^{COL}), 143.0 (s, C-8'', [7.62, 7.90]^{COL}), 143.8 (s, C-8', [3.30, 7.67, 7.86]^{COL}), 154.2 (d, C-11''), 173.1 (s, C-2'', 1.73^{COL}), 181.9 (s, C-2', [1.62, 3.30]^{COL}), 182.3 (s, C-2, [1.61, 3.32]^{COL}).

Das Signal für C-12'' ist nur sehr schwach. Die chemische Verschiebung wurde direkt aus dem geplotteten Spektrum ermittelt.

Zur Signalzuordnung sind ferner die chemischen Verschiebungen der Atome der Farbstoffe **74** und **83** herangezogen worden.

MS (FAB): $[\text{Kat}^{3+} (\text{C}_{77}\text{H}_{79}\text{Cl}_2\text{N}_6^{3+})] = 1157.6 \text{ u}$; $\text{ClO}_4^- = 99 \text{ u}$.

m/z (%): pos.: 1258 (1.1) $[(\text{Kat}^{3+} - \text{H}^+) + \text{ClO}_4^-, 2 \text{ }^{35}\text{Cl}, \text{ }^{37}\text{Cl}]$, 1156 (1.5) $[\text{Kat}^{2+} - 2 \text{ H}^+, 2 \text{ }^{35}\text{Cl}]$, 1141 (2.5) $[(\text{Kat}^{3+} - 2 \text{ H}^+) - \text{CH}_3, 2 \text{ }^{35}\text{Cl}]$, 154 (90) [NBA], 136 (100) [NBA-Bruchstück].

UV/Vis (CH_2Cl_2):

λ_{max} (ϵ_{max}) = 254 nm (33 800), 298 (25 000), 324 (17 700), 458 (83 500), 600 (sh, 27 500), 654 (sh, 115 600), 698 (269 300).

(MeOH):

λ_{max} (ϵ_{max}) = 252 nm (38 400), 294 (27 900), 306 (23 600), 322 (21 800), 452 (96 800), 584 (sh, 31 500), 640 (sh, 133 000), 686 (295 500).

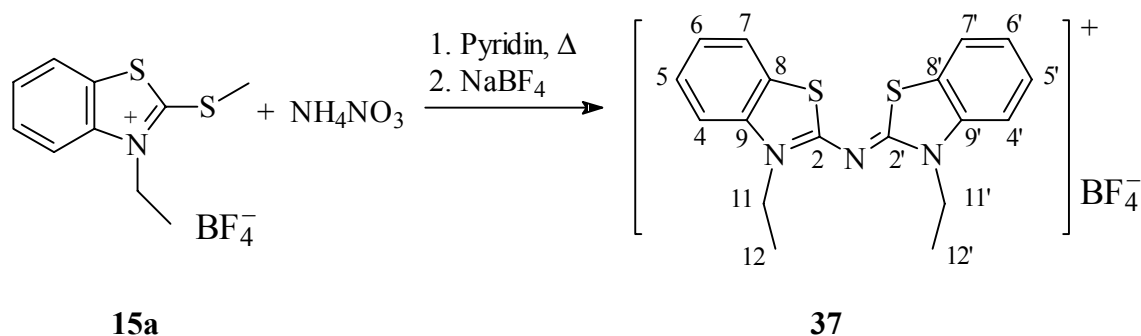
IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 2966 \text{ cm}^{-1}$, 2926 (w, C-H, aliphat.), 2854 (w, C-H, NCH_3), 1618 (w, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1561 (s, $\text{C}=\text{C}$, aromat.), 1459 (vs, C-H, aliphat.), 1423 (m), 1379 (m), 1350 (vs), 1249 (m), 1213 (m), 1163 (vs), 1091 (vs), 1069 (vs), 1031 (vs), 995 (s), 950 (m), 933 (s), 906 (m), 817 (m), 780 (w), 778 (w), 753 (w), 739 (m), 714 (m), 668 (w), 663 (w), 659 (w), 637 (w), 622 (m).

$\text{C}_{77}\text{H}_{79}\text{Cl}_5\text{N}_6\text{O}_{12}$ (1457.8): ber. C 63.44 H 5.46 N 5.76
gef. C 62.51 H 5.44 N 5.48

6.8. Symmetrische *meso*-Aza-Cyanine: ein Exkurs

6.8.1. α -Aza-bis(3-ethyl-benzothiazol-2-yl)-monomethinium-tetrafluoroborat (37)



Die Synthese erfolgt in Anlehnung an KENDALL^[50].

Eine Mischung aus 5.94 g (20.0 mmol) *N*-Ethyl-2-methylmercapto-benzothiazolium-tetrafluoroborat **15a**, 6.40 g (80.0 mmol) Amoniumnitrat und 25 ml wasserfreiem Pyridin wird unter Stickstoffatmosphäre 1 h bei 95–100 °C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bis zum Sieden erhitzt. Die noch heiße gelbliche Reaktionslösung läßt man unter kräftigem Rühren in 200 ml einer 70 °C heißen 10proz. wässriger Natriumtetrafluoroboratlösung einfließen. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wird der watteartige weißgelbe Feststoff abfiltriert und auf dem Filter mit zweimal mit 30 ml MeOH/H₂O (1/2) gewaschen. Durch zweimalige Heißextraktion mit jeweils 40 ml Methanol, Absaugen des ausgefallenen Farbstoffs und Trocknen i. Vak. erhält man 0.96 g (22 %) **37** als fast weißes watteartiges Produkt vom Schmp. 264 °C.

¹H-NMR:

δ = 1.45 (t, $^3J_{12,11} = 7.1$ Hz, 6 H, NCH₂CH₃), 4.66 (q, $^3J_{11,12} = 7.1$ Hz, 4 H, NCH₂CH₃), 7.55–7.59 (m, 2 H, 6-, 6'-H), 7.71–7.75 (m, 2 H, 5-, 5'-H), 8.01 ("d", 2 H, 4-, 4'-H), 8.25–8.27 (m, 2 H, 7-, 7'-H).

¹³C-NMR:

δ = 12.7 (q, NCH₂CH₃), 41.8 (t, NCH₂CH₃), 114.3 (d, C-4, -4'), 124.0 (s, C-8, -8'), 124.2 (d, C-7, -7'), 125.8 (d, C-6, -6'), 128.8 (d, C-5, -5'), 137.0 (s, C-9, -9'), 165.5 (s, C-2, -2').

MS (FAB): $[\text{Kat}^+ (\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}_2^+)] = 340.2 \text{ u}$; $^{11}\text{BF}_4^- = 87 \text{ u}$.

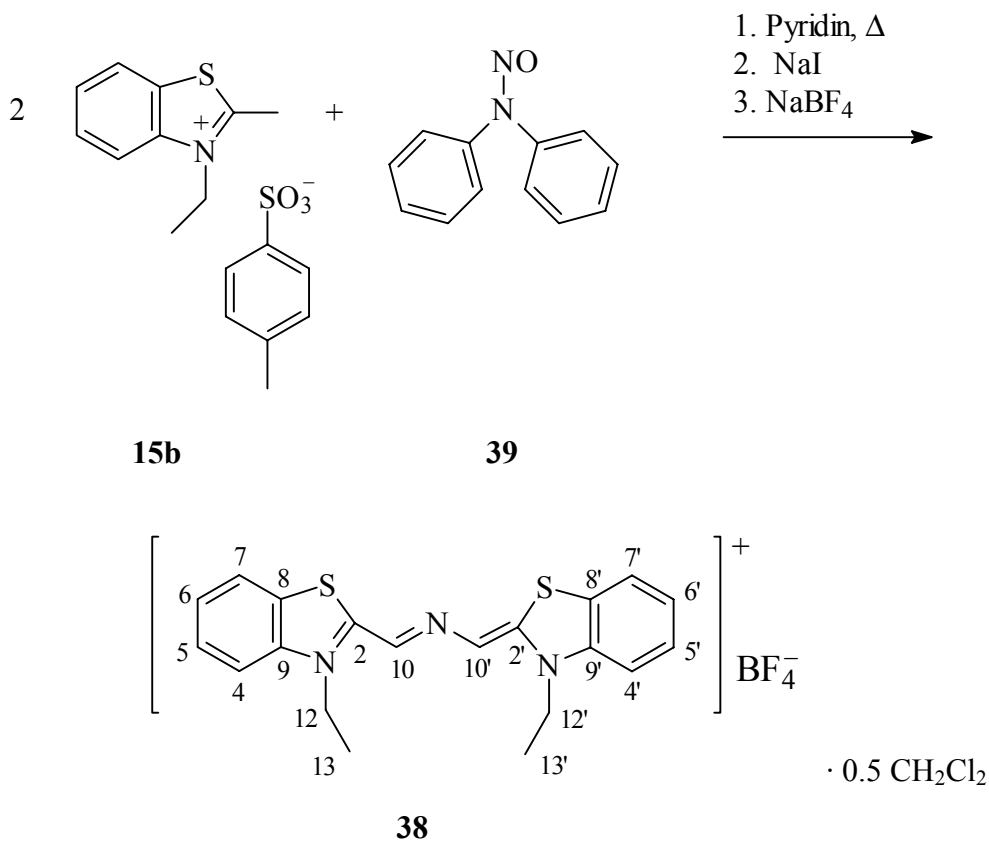
m/z (%): pos.: 767 (1.0) $[2 \text{ Kat}^+ + \text{BF}_4^-, 2 \text{ }^{32}\text{S}, \text{}^{11}\text{B}]$, 342 (12) $[\text{Kat}^+, \text{}^{32}\text{S}, \text{}^{34}\text{S}]$, 340 (100) $[\text{Kat}^+, 2 \text{ }^{32}\text{S}]$.

UV/Vis ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{max}}) = 220 \text{ nm} (36\,900)$, 238 (sh, 10 800), 266 (6 300), 280 (sh, 4 700), 348 (sh, 29 300), 366 (49 700), 374 (50500).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{BF}_4\text{S}_2\text{N}_3$ (427.3): ber. C 50.60 H 4.25 N 9.83
gef. C 50.61 H 4.13 N 9.64

**6.8.2. β -Aza-bis(3-ethyl-benzothiazol-2-yl)-trimethinium-tetrafluoroborat
· 0.5 CH_2Cl_2 (38)**



Die Synthese erfolgt in grober Anlehnung an BROOKER^[51] zur Herstellung des Iodid-Derivats von **38**.

Zu einer gut verrührten Mischung aus 31.8 g (91.0 mmol) **15b** und 9.1 g (46.0 mmol) *N*-Nitroso-diphenylamin **39** gibt man unter Stickstoffatmosphäre 90 ml wasserfreies Pyridin und kocht in einem auf 150 °C vorgewärmten Ölbad 5 min unter Rückfluß. In einem Eisbad läßt man die dunkle Reaktionslösung schnell abkühlen, fügt unter kräftigem Rühren langsam 200 ml Diethylether zu, dekantiert vom öligen Rohprodukt ab, schwenkt mit 100 ml Diethylether und dekantiert erneut. Der dunkle kleberige Rückstand wird in 200 ml Methanol gerührt und eine Lösung von 15 g Natriumiodid in 15 ml Methanol langsam zugesetzt. Nach 12stdg. Stehen im Kühlschrank filtriert man den dunklen Feststoff ab, wäscht nacheinander mit 10 ml Methanol, 50 ml Diethylether, 40 ml Eiswasser und 40 ml Aceton und läßt das verbleibende Filterprodukt lufttrocknen. Dies Rohprodukt (ca. 1.7 g) wird in ca. 800 ml Dichlormethan aufgenommen und nacheinander zweimal mit jeweils 150 ml 15proz. wässriger Natriumtetrafluoroboratlösung und zweimal mit jeweils 150 ml dest. Wasser geschüttelt. Den vom Dichlormethan befreiten Farbstoff läßt man 1 h i. Vak. trocknen. Durch zwei Soxhletextraktionen mit jeweils neuem Aceton über jeweils 10 h unter schwachem Rückfluß werden die meisten Verunreinigungen aus dem Rohprodukt herausgewaschen. Eine weitere Soxhletextraktion mit Aceton (ca. 150 ml) läßt man bis zum vollständigen Extrahieren des Farbstoffs laufen, stellt die Extraktionslösung 12 h in den Kühlschrank, filtriert ab, löst das Produkt in ca. 400 ml Dichlormethan und schüttelt nochmals mit 150 ml 15proz. wässriger Natriumtetrafluoroboratlösung und zweimal mit jeweils 150 ml dest. Wasser. Den vom Dichlormethan befreiten Farbstoff läßt man 1 h i. Vak. trocknen. Durch eine Soxhlet-Extraktion mit 150 ml Benzol bis zur annähernden Farblosigkeit der Extraktorlösung, Abkühlen der Lösung, Abfiltrieren des Farbstoffs und Trocknen i. Vak (2 d) erhält man 109 mg **38** Rohprodukt als grünes Produkt, das nach Ausweisung des ¹H-NMR-Spektrums in [D₆]DMSO 44 mol-% Benzol und 8 mol-% Dichlormethan enthält. 60 mg dieser Charge des **38** Rohprodukts sind für Untersuchungen der nichtlinear optischen Eigenschaften verwendet worden.

Durch zweimalige Heißextraktion der vereinigten Feststoffe - aus der Rückgewinnung des Farbstoffs aus der ¹H-NMR-Lösung des oben beschriebenen Produkts und dem Rest der ehemals 109 mg des **38** Rohprodukts (zusammen ca. 42 mg) - mit jeweils 10 ml Dichlormethan erhält man 29 mg (0.1 %) **38** als grüne feine weiche Blättchen vom Schmp.

303–305 °C (Zers.). Bei der Hochrechnung auf 109 mg zur Verfügung stehenden Rohprodukts wäre eine Ausbeute von 0.3 % zu erzielen.

¹H-NMR:

δ = 1.43 (t, $^3J_{13,12}$ = 7.2 Hz, 6 H, 13-, 13'-H), 4.32–4.34 ("m", 4 H, 12-, 12'-H), 5.75 (s, 1 H, CH₂Cl₂), 7.46–7.50 (m, 2 H, 6-, 6'-H), 7.61–7.65 (m, 2 H, 5-, 5'-H), 7.87 ("d", 2 H, 4-, 4'-H), 8.08–8.10 (m, 2 H, 7-, 7'-H), 8.75 (s, 10-, 10'-H).

¹³C-NMR:

δ = 12.6 (q, C-13, -13'), 42.7 (t, C-12, -12'), 54.9 (t, CH₂Cl₂), 111.8 (d, C-10, -10'), 112.9 (d, C-4, -4'), 123.3 (d, C-7, -7'), 125.2 (d, C-6, -6'), 127.1 (s, C-8, -8'), 128.5 (d, C-5, -5'), 139.3 (s, C-9, -9'), 155.2 (s, C-2, -2').

MS (FAB): [Kat⁺ (C₂₀H₂₀N₃S₂⁺)] = 366.2 u.

m/z (%): pos.: 384 (14) [Kat⁺ + O, ³²S, ³⁴S], 382 (100) [Kat⁺ + O, 2 ³²S], 366 (100) [Kat⁺, 2 ³²S], 337 (2) [Kat⁺ - C₂H₅, 2 ³²S].

UV/Vis (CF₃CH₂OH):

λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 230 nm (sh, 21 600), 282 (6 800), 342 (4 000), 552 (sh, 69 500), 580 (157 200).

(MeOH):

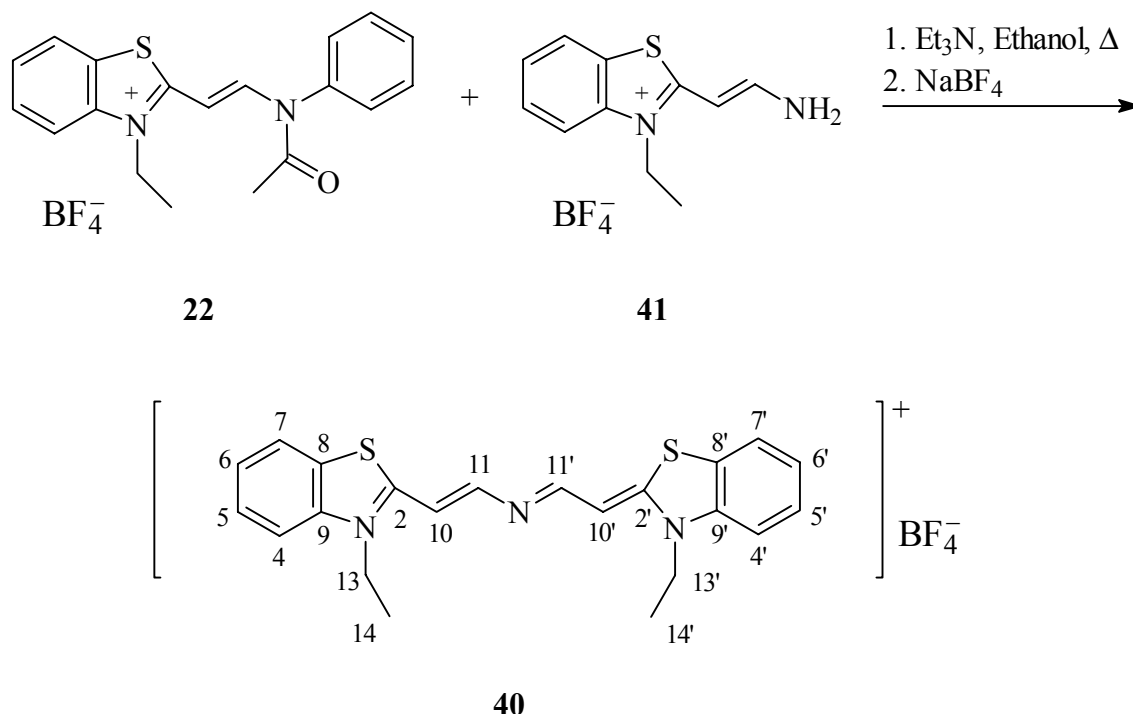
λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 234 nm (sh, 21 500), 284 (6 800), 344 (3 800), 556 (sh, 68 600), 584 (165 800).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3107 cm⁻¹, 3099, 3071, 3066, 3051, 3041 (w, C-H, arom.), 2977, 2931 (w, C-H, aliph.), 1476, 1465 (vs, C-H, aliph.), 1448 (s, C-H, aliph.), 1432 (m, C-H, aliph.), 1330 (m), 1200 (vs), 1161 (m), 1139 (m), 1085 (m), 1070 (m), 1043 (m, BF₄⁻), 935 (vw), 881 (vw), 792 (vw), 765 (vw), 753 (vw), 739 (w), 711 (vw).

C ₂₁ H ₂₁ BF ₄ S ₂ N ₂ · 0.5 CH ₂ Cl ₂ (495.8):	ber.	C 49.66 H 4.27 N 8.48
	gef.	C 49.38 H 4.12 N 8.34

6.8.3. γ -Aza-bis(3-ethyl-benzothiazol-2-yl)-pentamethinium-tetrafluoroborat (40)



Die Synthese erfolgt in grober Anlehnung an BROOKER^[52] zur Herstellung des Iodid-Derivats von **40**.

Eine Mischung aus 823 mg (2.00 mmol) **22**^[75], 585 mg (2.00 mmol) **41**^[52], 0.28 ml (2.0 mmol) wasserfreies Triethylamin und 3 ml wasserfreies Ethanol wird unter Stickstoffatmosphäre 10 min unter Rückfluß gekocht. Man stellt die rote Reaktionslösung ca. 3 h in den Kühlschrank, filtriert den ausgefallenen Feststoff ab und wäscht auf dem Filter zweimal mit jeweils 10 ml Methanol. Die nach der Literaturvorschrift^[52] durchgeführte Umkristallisation liefert kein einheitliches Produkt. Durch säulenchromatographische Reinigung an 30 g Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Essigsäureethylester/Ethanol (10/1) kann zunächst ein Nebenprodukt abgetrennt werden, das sich als Thiocarbocyanin **28** identifizieren läßt. Spätere Produktfraktionen, die das gewünschte Produkt als Hauptbestandteil beinhalten, läßt man nach der Befreiung von den Lösungsmitteln 2 h i. Vak. trocknen, nimmt in ca. 200 ml Dichlormethan auf und schüttelt mit 100 ml 10proz. wässriger Natriumtetrafluoroboratlösung und zweimal mit jeweils 150 ml dest. Wasser. Der vom Dichlormethan befreite Farbstoff wird 1 h i. Vak. getrocknet. Durch Heißeextraktion mit 10 ml Methanol und Trocknen i. Vak. (2 d) erhält man 190 mg (ca. 16 %

bei Annahme von 80proz. Reinheit) **40** als feine dunkelrote Kristalle vom Schmp. 226–227 °C, die evtl. nicht definierbare Verunreinigungen beinhalten (Lit.^[52]: 90 % Rohprodukt, 252–253 °C als Iodid-Derivat).

¹H-NMR: (Hauptsignale)

δ = 1.41 (t, $^3J_{14,13}$ = 7.2 Hz, 6 H, 14-, 14'-H), 4.65 (q, $^3J_{13,14}$ = 7.2 Hz, 4 H, 13-, 13'-H), 6.53 (d, $^3J_{10,11}$ = 7.3 Hz, 2 H, 10-, 10'-H), 7.56–7.60 (m, 2 H, 6-, 6'-H), 7.70–7.74 (m, 2 H, 5-, 5'-H), 7.78 ("d", 2 H, 4-, 4'-H), 8.26 (d, $^3J_{11,10}$ = 7.3 Hz, 2 H, 11-, 11'-H), 8.45 ("d", 2 H, 7-, 7'-H).

¹³C-NMR: (Hauptsignale)

δ = 12.8 (q, C-14, -14'), 41.8 (t, C-13, -13'), 94.6 (d, C-10, -10'), 113.8 (d, C-4, -4'), 124.2 (d, C-7, -7'), 125.2 (d, C-6, -6'), 128.2 (s, C-8, -8'), 128.4 (d, C-5, -5'), 139.0 (s, C-9, -9'), 160.7 (s, C-2, -2'), 163.8 (d, C11, -11').

MS (FAB): [Kat⁺ (C₂₂H₂₂N₃S₂⁺)] = 392.2 u.

m/z (%): pos.: 394 (14) [Kat⁺, ³²S, ³⁴S], 392 (100) [Kat⁺, 2 ³²S].

UV/Vis (CF₃CH₂OH):

λ_{\max} (ϵ_{\max} [80 % Reinheit]) = 240 nm (sh, 13 900), 244 (sh, 12 300), 290 (9 600), 326 (24 800), 352 (sh, 5 700), 520 (sh, 62 300), 550 (105 600).

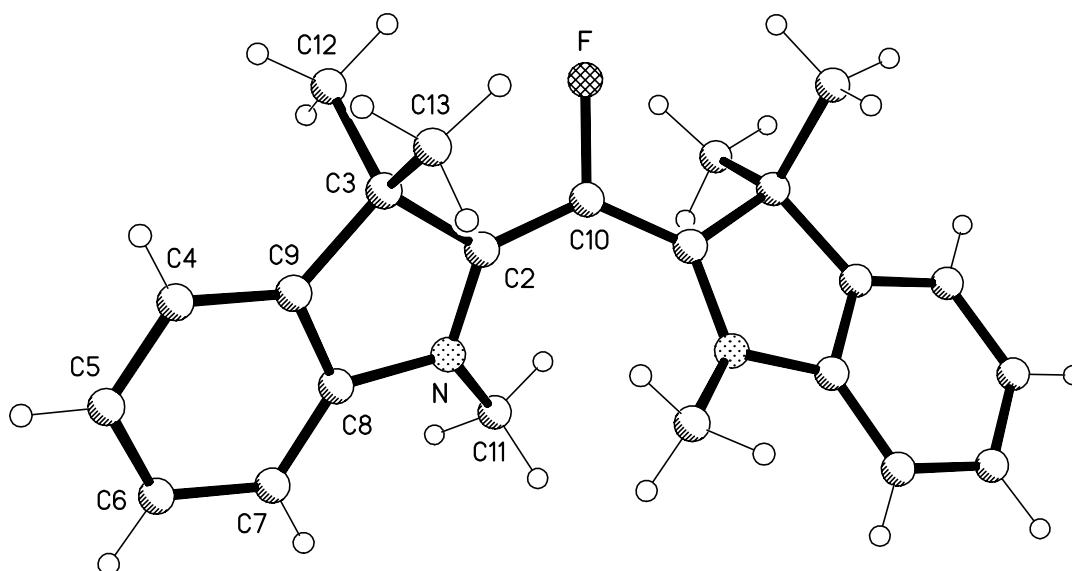
C₂₂H₂₂BF₄S₂N₃ (479.4): ber. C 55.12 H 4.63 N 8.77

gef. C 54.58 H 4.68 N 8.36

7. Anhang

7.1. Kristalldaten

7.1.1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für α -Fluor-bis(1,3,3-trimethylin-dolin-2-yl)-monomethinium-perchlorat 48



Summenformel	$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{ClFN}_2\text{O}_4$	
Molmasse	448.91	
Temperatur	173 (2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	Tetragonal	
Raumgruppe	$P4_32_12$	
Zelldimensionen	$a = 1113.04 (10) \text{ pm}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 1113.04 (10) \text{ pm}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 1815.60 (2) \text{ pm}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$2.2492 (4) \text{ nm}^3$	
Formeleinheit pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.326 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	0.210 mm^{-1}	

F(000)	944
Kristallgröße	0.42 x 0.40 x 0.26 mm
Gemessener θ -Bereich	3.43 bis 27.49°
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 0$, $-14 \leq k \leq 0$, $-23 \leq l \leq 7$
Anzahl der gemessenen Reflexe	3976
Unabhängige Reflexe	2590 ($R_{\text{int}} = 0.0232$)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	2590 / 143 / 146
Goodness-of-Fit an F^2	0.863
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0451$, $wR2 = 0.0911$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0951$, $wR2 = 0.1047$
Absolute Strukturparameter	-0.11 (11)
Extinktionskoeffizient	0.0026 (5)
Größtes Maximum und Minimum	229 und -270 e.nm ⁻³

Tabelle A1: Bindungslängen in pm

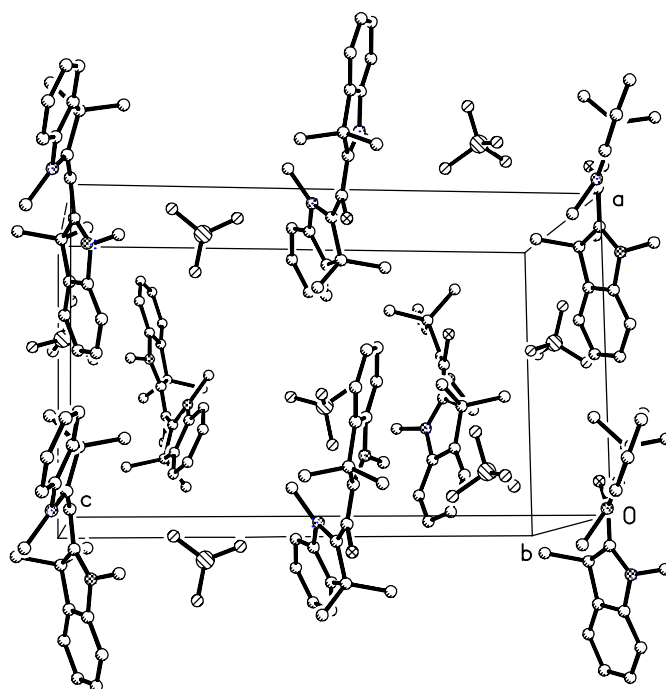
F - C10	138.2 (4)	N - C2	134.2 (3)
N - C8	143.0 (3)	N - C11	146.1 (3)
C2 - C10	138.1 (3)	C2 - C3	152.5 (4)
C3 - C9	151.2 (4)	C3 - C13	153.9 (4)
C3 - C12	154.4 (4)	C4 - C9	138.2 (4)
C4 - C5	138.2 (5)	C5 - C6	138.1 (4)
C6 - C7	139.2 (4)	C7 - C8	137.1 (4)
C8 - C9	138.5 (3)	Cl - O1	140.6 (2)
Cl - O2	141.2 (2)		

Tabelle A2: Bindungswinkel in °

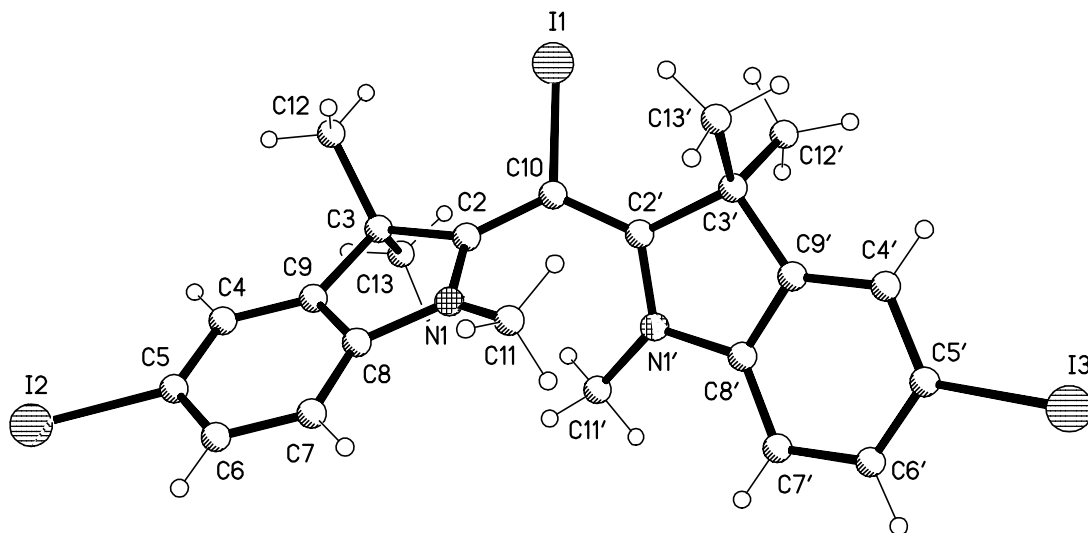
C2 - N - C8	110.3 (2)	C2 - N - C11	125.6 (2)
C8 - N - C11	122.1 (2)	N - C2 - C10	124.5 (2)
N - C2 - C3	110.3 (2)	C10 - C2 - C3	125.2 (2)
C9 - C3 - C2	100.8 (2)	C9 - C3 - C13	112.6 (3)
C2 - C3 - C13	110.9 (2)	C9 - C3 - C12	110.0 (2)
C2 - C3 - C12	111.7 (3)	C13 - C3 - C12	110.5 (2)
C9 - C4 - C5	119.0 (3)	C6 - C5 - C4	120.9 (3)
C5 - C6 - C7	121.1 (3)	C8 - C7 - C6	116.6 (3)
C7 - C8 - C9	123.5 (3)	C7 - C8 - N	127.7 (2)
C9 - C8 - N	108.7 (2)	C4 - C9 - C8	118.9 (3)
C4 - C9 - C3	131.3 (3)	C8 - C9 - C3	109.7 (2)
C2 - C10 - C2 #1	132.2 (3)	C2 - C10 - F	113.9 (2)
O1 #2 - Cl - O1	106.0 (3)	O1 - Cl - O2	108.6 (2)
O1 - Cl - O2 #2	110.4 (2)	O2 - Cl - O2 #2	112.7 (2)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1 -y+1,-x+1,-z+1/2 #2y,x,-z

Packungsbild von **48**:



7.1.2. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für α -Iod-bis(5-iod-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-perchlorat 49



Summenformel	$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{ClI}_3\text{N}_2\text{O}_4$		
Molmasse	808.59		
Temperatur	143 (2) K		
Wellenlänge	71.073 pm		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	$\text{P2}_1 / \text{c}$		
Zelldimensionen	$a = 1144.8 (2) \text{ pm}$	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 1209.8 (2) \text{ pm}$	$\beta = 106.30 (2)^\circ$	
	$c = 1930.5 (3) \text{ pm}$	$\gamma = 90^\circ$	
Zellvolumen	$2.5664 (7) \text{ nm}^3$		
Formeleinheit pro Zelle Z	4		
Berechnete Dichte	2.093 Mg/m^3		
Absorptionskoeffizient	3.790 mm^{-1}		
F(000)	1536		
Kristallgröße	0.42 x 0.24 x 0.12 mm		
Gemessener θ -Bereich	3.25 bis 25.02°		
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13, -14 \leq k \leq 1, 0 \leq l \leq 22$		
Anzahl der gemessenen Reflexe	4672		

Unabhängige Reflexe	4519 ($R_{\text{int}} = 0.0196$)
Absorptionskorrektur	Psi-scans
Maximale und minimale Durchlässigkeit	0.895 und 0.728
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	4519 / 0 / 304
Goodness-of-Fit an F^2	1.076
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0286$, $wR2 = 0.0558$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0370$, $wR2 = 0.0599$
Größtes Maximum und Minimum	586 und -554 e.nm ⁻³

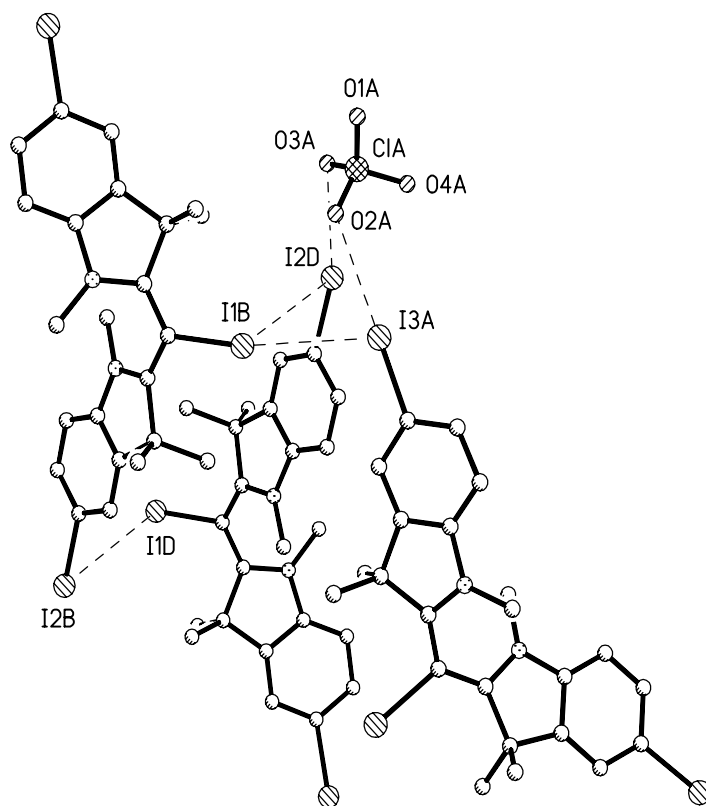
Tabelle A3: Bindungslängen in pm

I1 - C10	211.6 (4)	I2 - C5	209.7 (4)
I3 - C5'	210.1 (5)	N1 - C2	136.0 (6)
N1 - C8	140.9 (6)	N1 - C11	145.2 (5)
N1' - C2'	135.1 (6)	N1' - C8'	141.8 (6)
N1' - C11'	145.7 (6)	C2 - C10	139.2 (6)
C2 - C3	155.0 (6)	C2' - C10	139.8 (6)
C2' - C3'	155.0 (6)	C3 - C9	151.4 (6)
C3 - C13	152.7 (6)	C3 - C12	155.3 (6)
C3' - C9'	151.8 (6)	C3' - C12'	154.3 (6)
C3' - C13'	154.6 (6)	C4 - C9	137.6 (6)
C4 - C5	139.3 (6)	C4' - C9'	137.5 (6)
C4' - C5'	139.4 (6)	C5 - C6	138.6 (6)
C5' - C6'	138.8 (7)	C6 - C7	138.2 (6)
C6' - C7'	139.4 (7)	C7 - C8	137.3 (6)
C7' - C8'	137.1 (6)	C8 - C9	139.2 (6)
C8' - C9'	138.2 (6)	Cl - O4	141.0 (5)
Cl - O1	141.5 (4)	Cl - O2	141.5 (5)
Cl - O3	141.5 (5)		

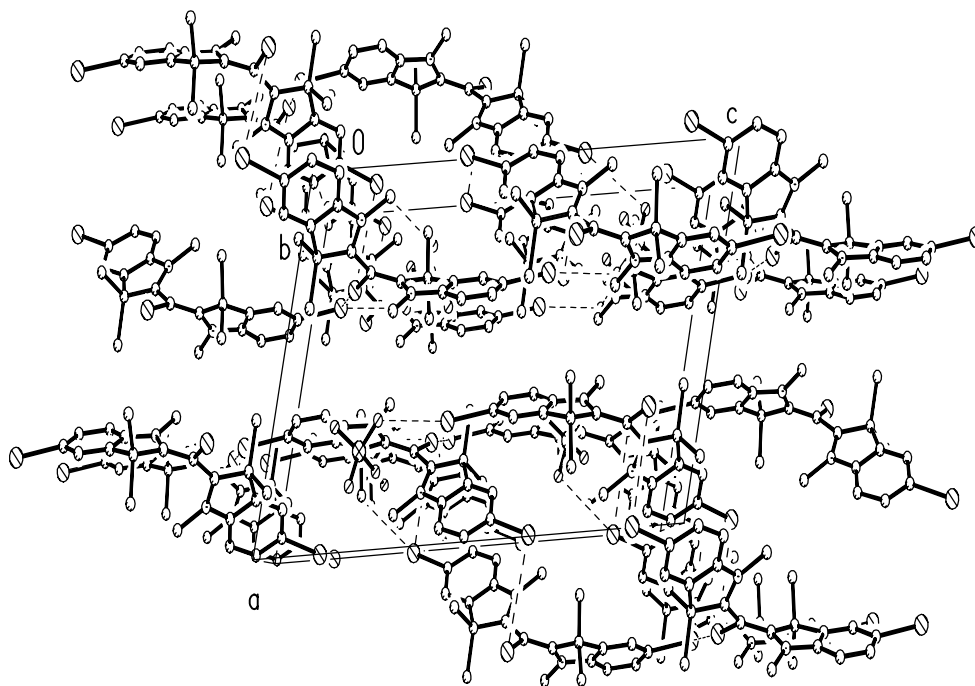
Tabelle A4: Bindungswinkel in °

C2 - N1 - C8	112.2 (4)	C2 - N1 - C11	126.6 (4)
C8 - N1 - C11	120.3 (4)	C2' - N1' - C8'	111.8 (4)
C2' - N1' - C11'	126.3 (4)	C8' - N1' - C11'	121.7 (4)
N1 - C2 - C10	121.9 (4)	N1 - C2 - C3	107.8 (4)
C10 - C2 - C3	130.2 (4)	N1' - C2' - C10	121.5 (4)
N1' - C2' - C3'	107.9 (4)	C10 - C2' - C3'	130.5 (4)
C9 - C3 - C13	111.8 (4)	C9 - C3 - C2	101.6 (4)
C13 - C3 - C2	110.1 (4)	C9 - C3 - C12	108.1 (4)
C13 - C3 - C12	110.5 (4)	C2 - C3 - C12	114.4 (4)
C9' - C3' - C12'	108.6 (4)	C9' - C3' - C13'	112.0 (4)
C12' - C3' - C13'	110.1 (4)	C9' - C3' - C2'	101.1 (3)
C12' - C3' - C2'	112.9 (4)	C13' - C3' - C2'	111.9 (4)
C9 - C4 - C5	118.2 (4)	C9' - C4' - C5'	118.1 (4)
C6 - C5 - C4	121.7 (4)	C6 - C5 - I2	117.8 (3)
C4 - C5 - I2	120.4 (3)	C6' - C5' - C4'	121.5 (4)
C6' - C5' - I3	118.1 (3)	C4' - C5' - I3	120.3 (3)
C7 - C6 - C5	120.3 (4)	C5' - C6' - C7'	120.3 (4)
C8 - C7 - C6	117.4 (4)	C8' - C7' - C6'	116.8 (4)
C7 - C8 - C9	123.2 (4)	C7 - C8 - N1	127.9 (4)
C9 - C8 - N1	108.9 (4)	C7' - C8' - C9'	123.6 (4)
C7' - C8' - N1'	127.5 (4)	C9' - C8' - N1'	108.8 (4)
C4 - C9 - C8	119.2 (4)	C4 - C9 - C3	131.2 (4)
C8 - C9 - C3	109.5 (4)	C4' - C9' - C8'	119.6 (4)
C4' - C9' - C3'	130.9 (4)	C8' - C9' - C3'	109.5 (4)
C2 - C10 - C2'	124.5 (4)	C2 - C10 - I1	118.6 (3)
C2' - C10 - I1	116.8 (3)	O4 - Cl - O1	109.5 (3)
O4 - Cl - O2	108.5 (3)	O1 - Cl - O2	110.6 (3)
O4 - Cl - O3	109.6 (4)	O1 - Cl - O3	110.0 (3)
O2 - Cl - O3	108.6 (4)		

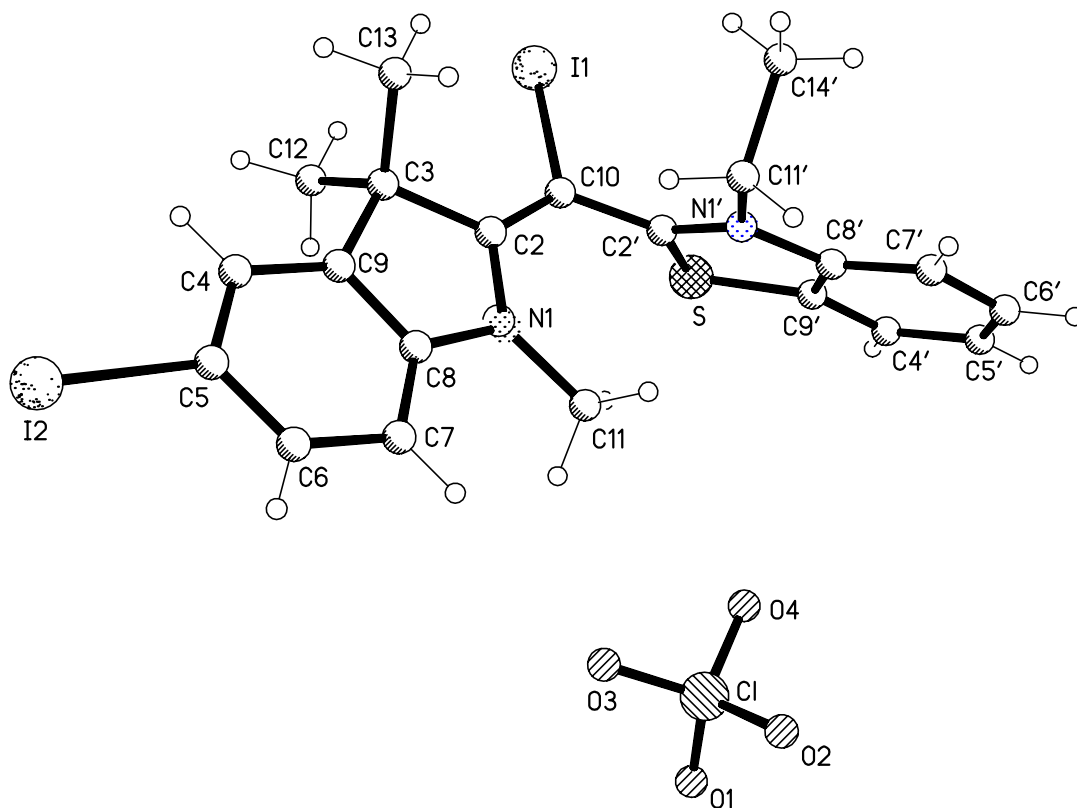
Herausstellung der Iod-Sauerstoff- und Iod-Iod-Wechselwirkung im Kristall von **49**:



Packungsbild von **49**:



7.1.3. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für α -Iod(3'-ethyl-benzothiazol-2'-yl)-(5-iod-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-perchlorat 54



Summenformel	$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{ClI}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$	
Molmasse	686.71	
Temperatur	143 (2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	Triklinisch	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zelldimensionen	$a = 758.8 (2) \text{ pm}$	$\alpha = 81.81 (2)^\circ$
	$b = 935.5 (2) \text{ pm}$	$\beta = 82.82 (2)^\circ$
	$c = 1696.2 (4) \text{ pm}$	$\gamma = 82.93 (2)^\circ$
Zellvolumen	$1.1756 (5) \text{ nm}^3$	
Formeleinheit pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	1.940 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	2.908 mm^{-1}	

F(000)	664
Kristallgröße	0.30 x 0.30 x 0.15 mm
Gemessener θ -Bereich	3.08 bis 25.04°
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 8$, $-11 \leq k \leq 0$, $-20 \leq l \leq 19$
Anzahl der gemessenen Reflexe	4242
Unabhängige Reflexe	4125 ($R_{\text{int}} = 0.0183$)
Absorptionskorrektur	Psi-scans
Maximale und minimale Durchlässigkeit	1.000 und 0.645
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	4125 / 0 / 284
Goodness-of-Fit an F^2	1.029
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0470$, $wR2 = 0.1076$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0603$, $wR2 = 0.1173$
Größtes Maximum und Minimum	2049 und -1149 e.nm ⁻³

Tabelle A5: Bindungslängen in pm

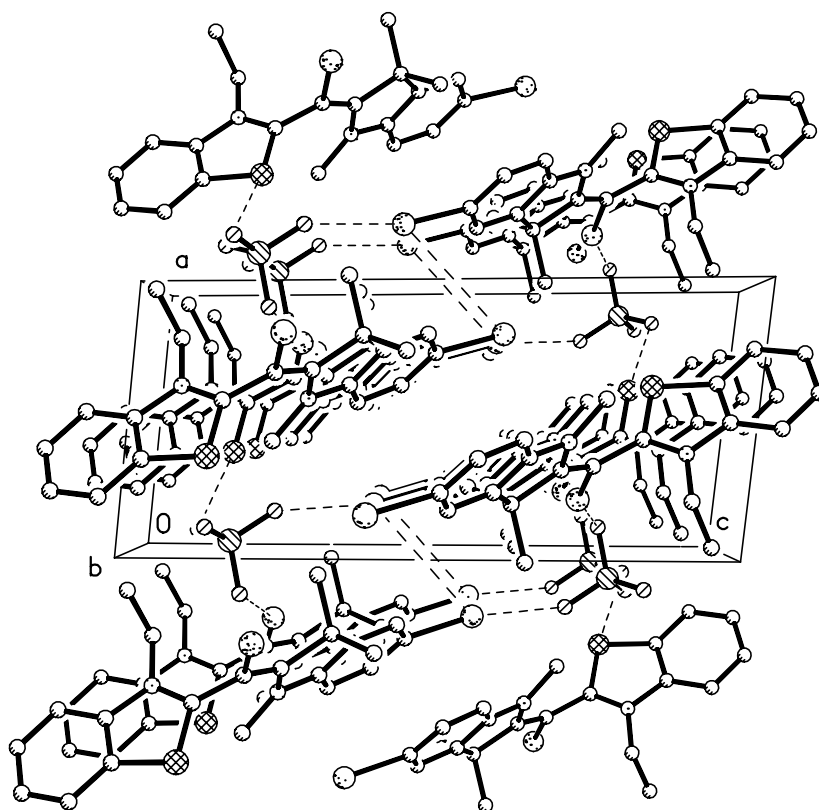
I1 - C10	211.0 (6)	I2 - C5	210.6 (6)
S - C2'	172.6 (6)	S - C9'	173.5 (7)
N1 - C2	138.8 (8)	N1 - C8	139.9 (8)
N1 - C11	144.5 (8)	N1' - C2'	130.8 (8)
N1' - C8'	140.8 (8)	N1' - C11'	146.6 (8)
C2 - C10	136.5 (9)	C2 - C3	153.8 (8)
C2' - C10	145.6 (9)	C3 - C9	151.3 (8)
C3 - C13	152.3 (9)	C3 - C12	154.3 (9)
C4 - C9	137.8 (9)	C4 - C5	139.5 (9)
C4' - C5'	137.8 (10)	C4' - C9'	140.5 (9)
C5 - C6	136.8 (9)	C5' - C6'	139.6 (10)
C6 - C7	138.9 (9)	C6' - C7'	138.0 (10)
C7 - C8	139.3 (9)	C7' - C8'	139.2 (9)
C8 - C9	137.9 (9)	C8' - C9'	138.0 (9)

C11' - C14'	152.1 (10)	Cl - O2	141.7 (5)
Cl - O3	142.0 (6)	Cl - O1	142.3 (6)
Cl - O4	142.5 (5)		

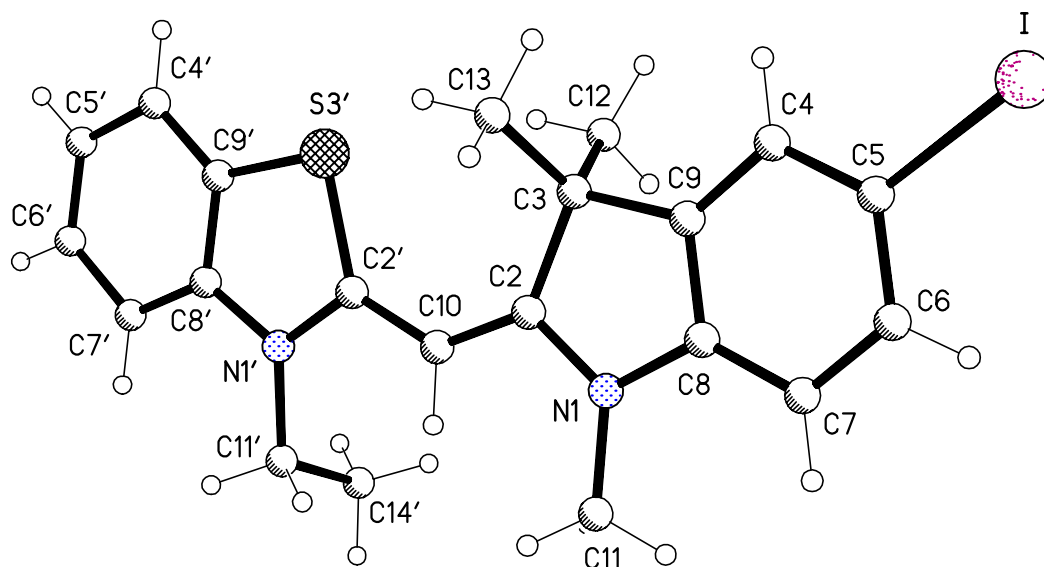
Tabelle A6: Bindungswinkel in °

C2' - S - C9'	90.3 (3)	C2 - N1 - C8	110.2 (5)
C2 - N1 - C11	127.7 (5)	C8 - N1 - C11	121.7 (5)
C2' - N1' - C8'	114.4 (5)	C2' - N1' - C11'	124.5 (5)
C8' - N1' - C11'	120.9 (5)	C10 - C2 - N1	124.5 (5)
C10 - C2 - C3	127.1 (5)	N1 - C2 - C3	108.5 (5)
N1' - C2' - C10	125.4 (6)	N1' - C2' - S	112.8 (4)
C10 - C2' - S	121.7 (5)	C9 - C3 - C13	109.8 (5)
C9 - C3 - C2	101.4 (5)	C13 - C3 - C2	110.7 (5)
C9 - C3 - C12	109.2 (5)	C13 - C3 - C12	112.3 (5)
C2 - C3 - C12	112.9 (5)	C9 - C4 - C5	118.3 (6)
C5' - C4' - C9'	117.6 (6)	C6 - C5 - C4	120.9 (6)
C6 - C5 - I2	120.0 (5)	C4 - C5 - I2	119.0 (5)
C4' - C5' - C6'	120.9 (6)	C5 - C6 - C7	121.4 (6)
C7' - C6' - C5'	121.9 (6)	C6 - C7 - C8	117.1 (6)
C6' - C7' - C8'	117.1 (6)	C9 - C8 - C7	121.7 (6)
C9 - C8 - N1	110.4 (5)	C7 - C8 - N1	127.9 (6)
C9' - C8' - C7'	121.6 (6)	C9' - C8' - N1'	111.4 (6)
C7' - C8' - N1'	127.0 (6)	C4 - C9 - C8	120.4 (6)
C4 - C9 - C3	130.1 (6)	C8 - C9 - C3	109.5 (5)
C8' - C9' - C4'	120.9 (6)	C8' - C9' - S	111.1 (5)
C4' - C9' - S	128.0 (5)	C2 - C10 - C2'	125.9 (6)
C2 - C10 - I1	124.8 (5)	C2' - C10 - I1	109.2 (4)
N1' - C11' - C14'	111.0 (5)	O2 - Cl - O3	109.1 (4)
O2 - Cl - O1	108.3 (4)	O3 - Cl - O1	112.5 (5)
O2 - Cl - O4	110.3 (4)	O3 - Cl - O4	107.5 (4)
O1 - Cl - O4	109.2 (4)		

Packungsbild von **54**:



7.1.4. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für (3'-Ethyl-benzothiazol-2'-yl)-(5-iod-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-perchlorat **53**



Summenformel	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{ClIN}_2\text{O}_4\text{S}$		
Molmasse	560.82		
Temperatur	173 (2) K		
Wellenlänge	71.073 pm		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	$P2_1 / c$		
Zelldimensionen	$a = 770.7$ (2) pm	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 1328.6$ (3) pm	$\beta = 90.585$ (12) $^\circ$	
	$c = 2134.1$ (5) pm	$\gamma = 90^\circ$	
Zellvolumen	2.1851 (8) nm ³		
Formeleinheiten pro Zelle Z	4		
Berechnete Dichte	1.705 Mg/m ³		
Absorptionskoeffizient	1.714 mm ⁻¹		
F(000)	1120		
Kristallgröße	0.78 x 0.34 x 0.08 mm		
Gemessener θ -Bereich	3.06 bis 27.50 $^\circ$		
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 1, 0 \leq k \leq 17, -27 \leq l \leq 27$		
Anzahl der gemessenen Reflexe	5804		
Unabhängige Reflexe	5004 ($R_{\text{int}} = 0.0291$)		
Absorptionskorrektur	Psi-scans		
Maximale und minimale Durchlässigkeit	1.000 und 0.729		
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F^2		
Daten / Restraints / Parameter	5004 / 0 / 275		
Goodness-of-Fit an F^2	0.912		
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0434, wR2 = 0.0995$		
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0713, wR2 = 0.1083$		
Größtes Maximum und Minimum	1196 und -814 e.nm ⁻³		

Tabelle A7: Bindungslängen in pm

I - C5	211.2 (4)	S3' - C9'	173.3 (4)
--------	-----------	-----------	-----------

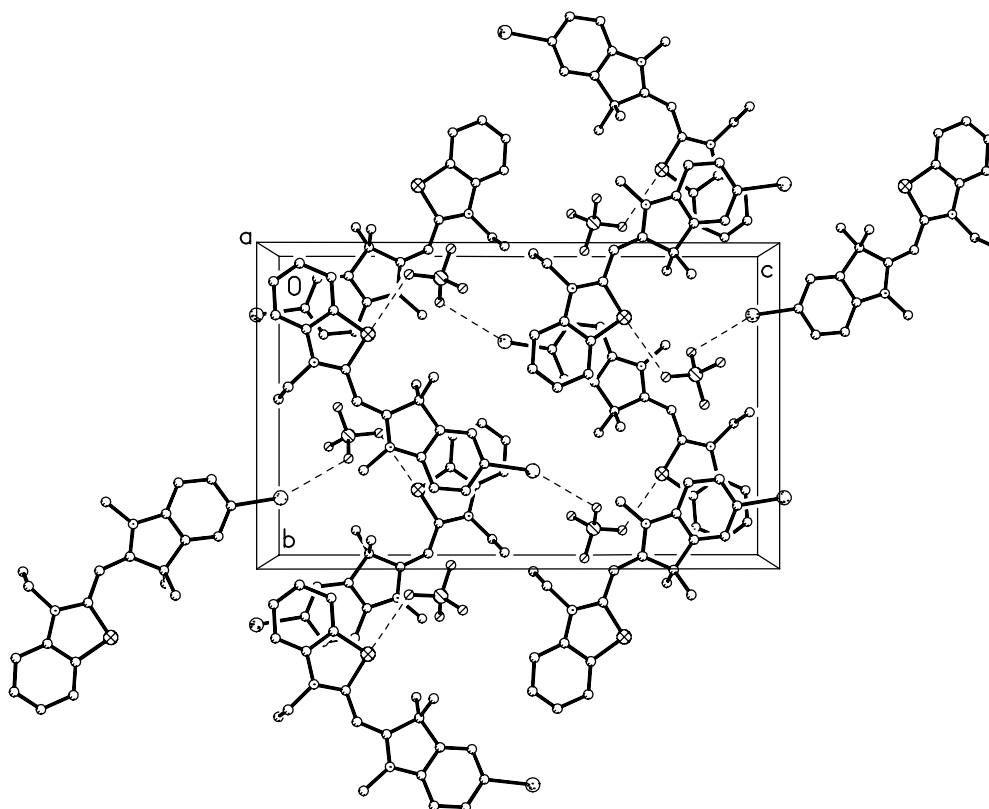
S3' - C2'	173.9 (4)	N1 - C2	136.1 (5)
N1 - C8	140.5 (5)	N1 - C11	146.0 (5)
N1' - C2'	136.4 (5)	N1' - C8'	140.4 (5)
N1' - C11'	147.0 (5)	C2' - C10	139.4 (6)
C2 - C10	136.8 (6)	C2 - C3	154.3 (5)
C3 - C9	153.2 (5)	C3 - C13	153.4 (6)
C3 - C12	153.7 (6)	C4 - C9	138.0 (6)
C4 - C5	138.5 (6)	C4' - C9'	138.3 (6)
C4' - C5'	141.9 (6)	C5 - C6	139.0 (6)
C5' - C6'	132.7 (7)	C6 - C7	138.1 (6)
C6' - C7'	139.4 (6)	C7 - C8	138.9 (6)
C7' - C8'	138.5 (6)	C8 - C9	138.4 (6)
C8' - C9'	138.5 (6)	C11' - C14'	151.0 (7)
Cl - O3	141.0 (4)	Cl - O4	142.5 (4)
Cl - O1	142.6 (3)	Cl - O2	143.6 (3)

Tabelle A8: Bindungswinkel in °

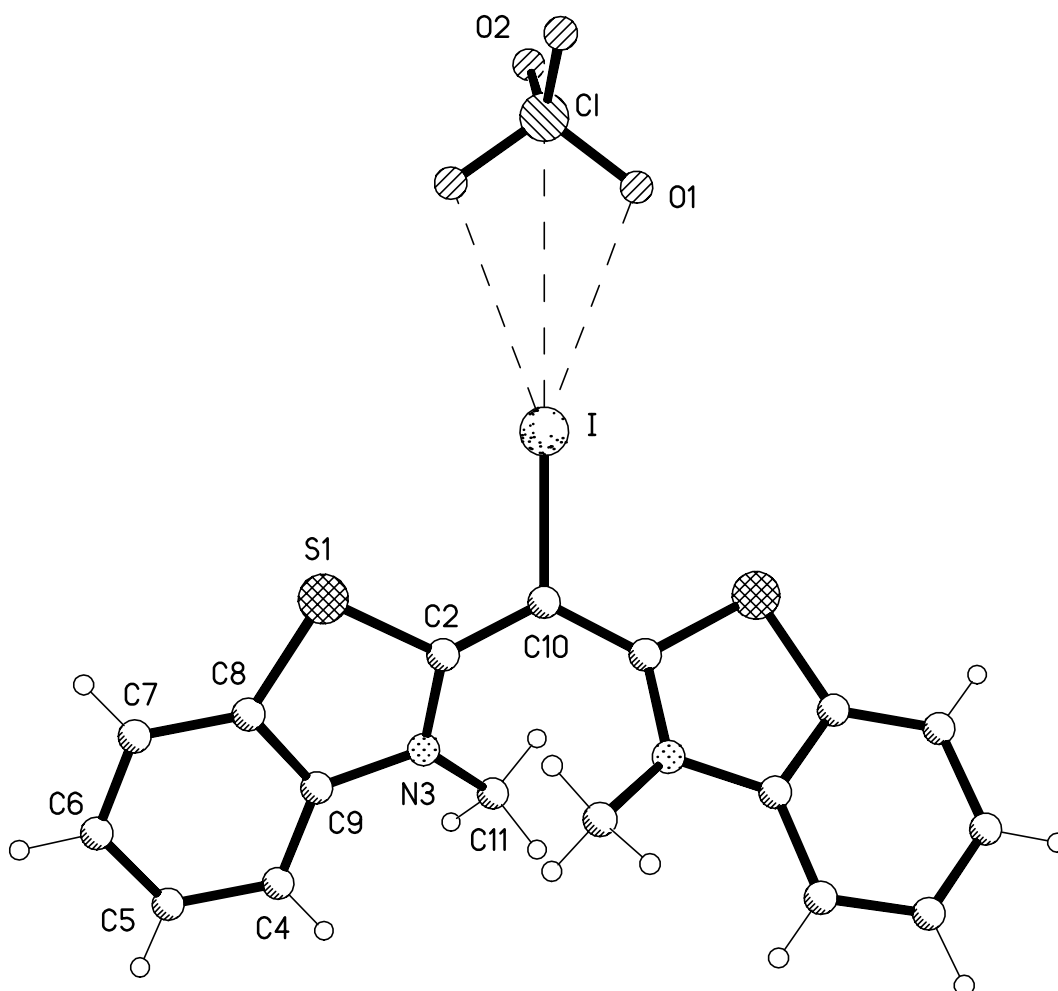
C9' - S3' - C2'	92.1 (2)	C2 - N1 - C8	112.6 (3)
C2 - N1 - C11	124.2 (4)	C8 - N1 - C11	123.2 (3)
C2' - N1' - C8'	114.9 (3)	C2' - N1' - C11'	123.8 (3)
C8' - N1' - C11'	121.1 (3)	N1' - C2' - C10	121.7 (4)
N1' - C2' - S3'	110.0 (3)	C10 - C2' - S3'	128.3 (3)
N1 - C2 - C10	120.0 (4)	N1 - C2 - C3	107.7 (3)
C10 - C2 - C3	132.2 (4)	C9 - C3 - C13	109.6 (3)
C9 - C3 - C12	109.6 (3)	C13 - C3 - C12	111.7 (3)
C9 - C3 - C2	101.4 (3)	C13 - C3 - C2	114.2 (3)
C12 - C3 - C2	109.7 (3)	C9 - C4 - C5	117.6 (4)
C9' - C4' - C5'	117.0 (4)	C4 - C5 - C6	122.1 (4)
C4 - C5 - I	120.6 (3)	C6 - C5 - I	117.3 (3)
C6' - C5' - C4'	121.3 (4)	C7 - C6 - C5	120.4 (4)

C5' - C6' - C7'	122.4 (4)	C6 - C7 - C8	117.2 (4)
C8' - C7' - C6'	117.1 (4)	C9 - C8 - C7	122.4 (4)
C9 - C8 - N1	109.0 (4)	C7 - C8 - N1	128.6 (4)
C7' - C8' - C9'	121.2 (4)	C7' - C8' - N1'	126.7 (4)
C9' - C8' - N1'	112.1 (4)	C4 - C9 - C8	120.3 (4)
C4 - C9 - C3	130.5 (4)	C8 - C9 - C3	109.2 (3)
C4' - C9' - C8'	120.8 (4)	C4' - C9' - S3'	128.3 (3)
C8' - C9' - S3'	110.9 (3)	C2 - C10 - C2'	133.6 (4)
N1' - C11' - C14'	111.3 (4)	O3 - Cl - O4	111.2 (4)
O3 - Cl - O1	109.9 (3)	O4 - Cl - O1	107.9 (3)
O3 - Cl - O2	109.9 (3)	O4 - Cl - O2	108.2 (3)
O1 - Cl - O2	109.8 (2)		

Packungsbild von **53**:



7.1.5. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für α -Iod-bis(3-methylbenzothiazolium-2-yl)-monomethinium-perchlorat 55



Summenformel	$C_{27}H_{14}ClIN_2O_4S_2$	
Molmasse	536.77	
Temperatur	173 (2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	Monoklinisch	
Raumgruppe	$C2/c$	
Zelldimensionen	$a = 1809.1 (2) \text{ pm}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 1246.71 (7) \text{ pm}$	$\beta = 115.478 (8)^\circ$
	$c = 925.73 (10) \text{ pm}$	$\gamma = 90^\circ$

Zellvolumen	1.8848 (3) nm ³
Formeleinheit pro Zelle Z	4
Berechnete Dichte	1.892 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.089 mm ⁻¹
F(000)	1056
Kristallgröße	0.64 x 0.14 x 0.08 mm
Gemessener θ -Bereich	3.27 bis 27.50°
Indexbereich	$-23 \leq h \leq 21$, $-16 \leq k \leq 4$, $0 \leq l \leq 11$
Anzahl der gemessenen Reflexe	3090
Unabhängige Reflexe	2155 ($R_{\text{int}} = 0.0190$)
Absorptionskorrektur	Psi-scans
Maximale und minimale Durchlässigkeit	0.798 und 0.985
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	2155 / 0 / 125
Goodness-of-Fit an F^2	0.960
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0257$, $wR2 = 0.0545$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0340$, $wR2 = 0.0564$
Größtes Maximum und Minimum	678 und -386 e.nm ⁻³

Tabelle A9: Bindungslängen in pm

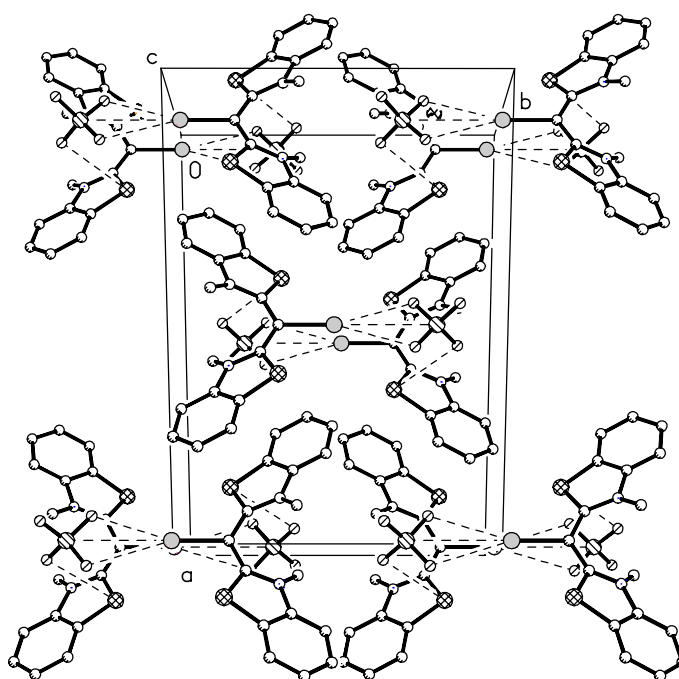
I - C10	210.4 (3)	S1 - C2	173.5 (3)
S1 - C8	173.7 (3)	N3 - C2	134.8 (3)
N3 - C9	140.9 (3)	N3 - C11	146.0 (3)
C2 - C10	140.3 (3)	C4 - C5	138.5 (4)
C4 - C9	139.2 (4)	C5 - C6	138.9 (5)
C6 - C7	138.0 (5)	C7 - C8	139.4 (4)
C8 - C9	139.1 (4)	C10 - C2#1	140.3 (3)
Cl - O2	143.1 (2)	Cl - O1	143.4 (2)

Tabelle A10: Bindungswinkel in °

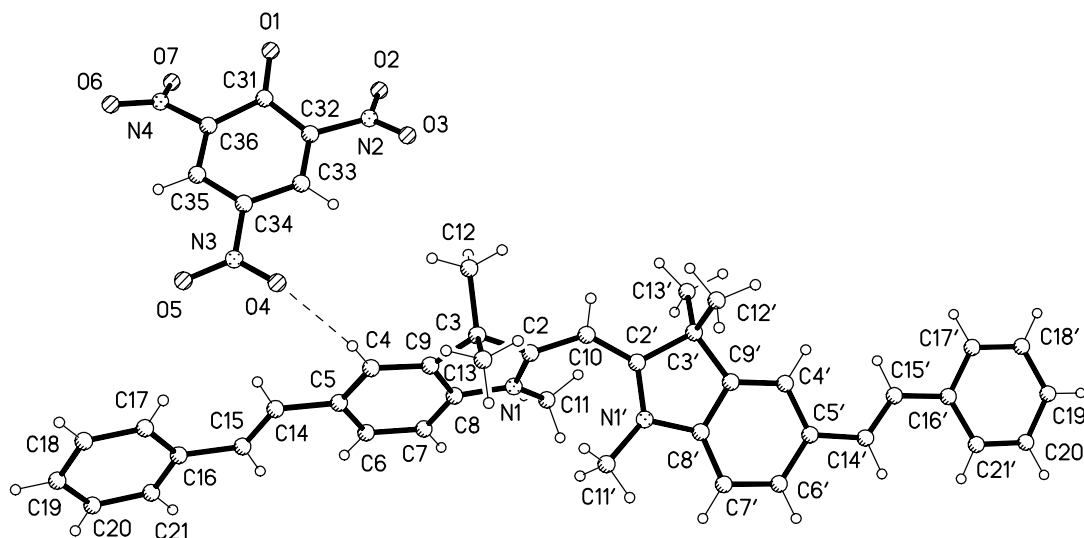
C2 - S1 - C8	91.21 (13)	C2 - N3 - C9	113.9 (2)
C2 - N3 - C11	123.8 (2)	C9 - N3 - C11	120.7 (2)
N3 - C2 - C10	125.5 (2)	N3 - C2 - S1	111.7 (2)
C10 - C2 - S1	122.8 (2)	C5 - C4 - C9	117.0 (3)
C4 - C5 - C6	121.5 (3)	C7 - C6 - C5	121.3 (3)
C6 - C7 - C8	118.0 (3)	C9 - C8 - C7	120.2 (3)
C9 - C8 - S1	110.9 (2)	C7 - C8 - S1	128.9 (2)
C8 - C9 - C4	122.0 (2)	C8 - C9 - N3	112.0 (2)
C4 - C9 - N3	125.9 (2)	C2 - C10 - C2#1	124.9 (3)
C2 - C10 - I	117.5 (2)	O2#1 - Cl - O2	109.0 (2)
O2 - Cl - O1#1	110.4 (2)	O2 - Cl - O1	109.31 (13)
O1#1 - Cl - O1	108.4 (2)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1 -x+1,y,-z+1/2

Packungsbild von **55**:



7.1.6. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Bis(5-phenylethenyl-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-pikrat 59b



Summenformel	$C_{45}H_{41}N_5O_7$	
Molmasse	763.83	
Temperatur	143 (2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	Triklinisch	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zelldimensionen	$a = 1171.0 (6) \text{ pm}$	$\alpha = 99.72 (4)^\circ$
	$b = 1280.2 (7) \text{ pm}$	$\beta = 100.16 (4)^\circ$
	$c = 1415.7 (7) \text{ pm}$	$\gamma = 109.03 (3)^\circ$
Zellvolumen	$1.915 (2) \text{ nm}^3$	
Formeleinheit pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	1.324 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	0.091 mm^{-1}	
F(000)	804	
Kristallgröße	$0.42 \times 0.30 \times 0.15 \text{ mm}$	
Gemessener θ -Bereich	3.01 bis 25.00°	
Indexbereich	$-5 \leq h \leq 13, -15 \leq k \leq 14, -16 \leq l \leq 16$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	8626	

Unabhängige Reflexe	6676 ($R_{\text{int}} = 0.0496$)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	6676 / 536 / 520
Goodness-of-Fit an F^2	1.041
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0710$, $wR2 = 0.1097$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.1579$, $wR2 = 0.1451$
Größtes Maximum und Minimum	381 und -248 e.nm ⁻³

Tabelle A11: Bindungslängen in pm

O1 - C31	123.7 (4)	O2 - N2	123.7 (4)
O3 - N2	123.1 (4)	O4 - N3	123.6 (4)
O5 - N3	123.4 (4)	O6 - N4	122.7 (4)
O7 - N4	123.5 (4)	N2 - C32	145.1 (5)
N3 - C34	144.7 (5)	N4 - C36	146.3 (5)
C31 - C32	146.0 (5)	C31 - C36	146.3 (5)
C32 - C33	136.7 (5)	C33 - C34	139.4 (5)
C34 - C35	138.9 (5)	C35 - C36	136.4 (5)
N1 - C2	134.4 (5)	N1 - C8	142.3 (5)
N1 - C11	146.8 (5)	N1' - C2'	134.7 (4)
N1' - C8'	142.6 (4)	N1' - C11'	146.8 (4)
C2 - C10	139.2 (5)	C2 - C3	153.1 (5)
C2' - C10	138.5 (5)	C2' - C3'	153.6 (5)
C3 - C9	150.2 (5)	C3 - C13	152.8 (5)
C3 - C12	154.6 (5)	C3' - C9'	150.8 (5)
C3' - C12'	153.1 (5)	C3' - C13'	153.9 (5)
C4 - C9	137.8 (5)	C4 - C5	139.2 (5)
C4' - C9'	137.5 (5)	C4' - C5'	140.7 (5)
C5 - C6	140.6 (6)	C5 - C14	149.7 (5)
C5' - C6'	139.6 (5)	C5' - C14'	145.9 (5)
C6 - C7	139.9 (5)	C6' - C7'	139.6 (5)

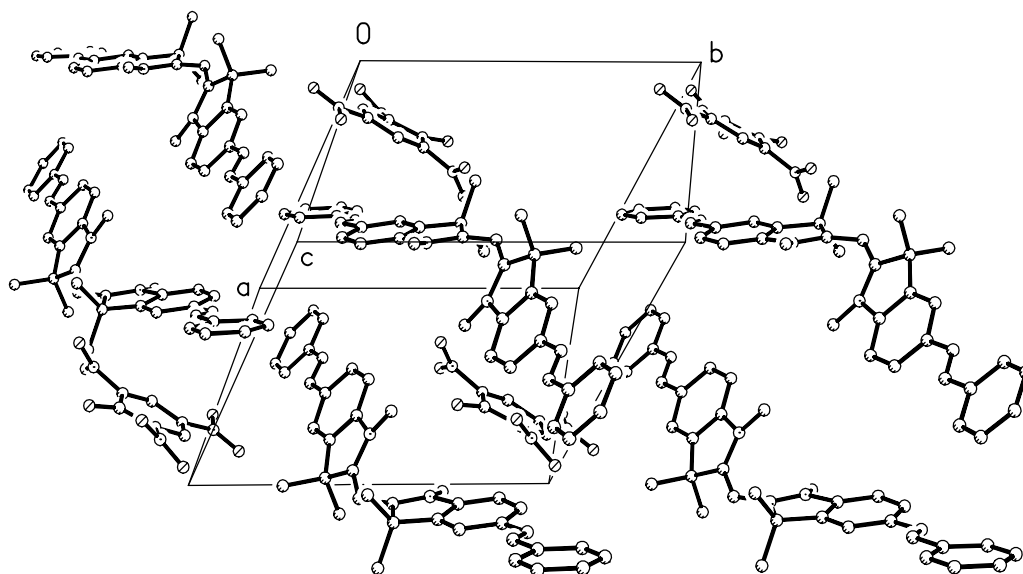
C7 - C8	138.3 (5)	C7' - C8'	138.6 (5)
C8 - C9	138.2 (5)	C8' - C9'	138.3 (5)
C14 - C15	128.0 (5)	C14' - C15'	133.2 (5)
C15 - C16	149.3 (6)	C15' - C16'	146.2 (5)
C16 - C21	137.7 (5)	C16 - C17	140.0 (6)
C16' - C17'	139.5 (5)	C16' - C21'	139.5 (5)
C17 - C18	139.1 (5)	C17' - C18'	138.5 (5)
C18 - C19	139.1 (5)	C18' - C19'	138.1 (5)
C19 - C20	137.8 (6)	C19' - C20'	137.3 (5)
C20 - C21	138.1 (5)	C20' - C21'	138.8 (5)

Tabelle A12: Bindungswinkel in °

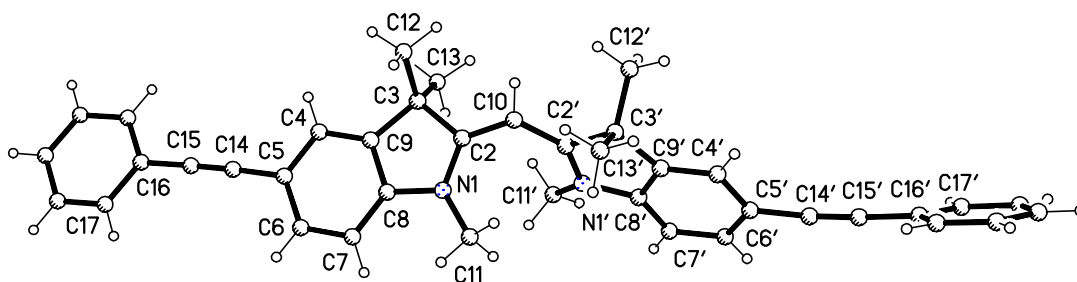
O3 - N2 - O2	122.6 (3)	O3 - N2 - C32	118.8 (4)
O2 - N2 - C32	118.6 (3)	O5 - N3 - O4	123.5 (4)
O5 - N3 - C34	118.4 (4)	O4 - N3 - C34	118.0 (4)
O6 - N4 - O7	123.8 (4)	O6 - N4 - C36	118.4 (4)
O7 - N4 - C36	117.8 (4)	O1 - C31 - C32	125.8 (3)
O1 - C31 - C36	123.4 (4)	C32 - C31 - C36	110.7 (3)
C33 - C32 - N2	116.7 (3)	C33 - C32 - C31	124.3 (3)
N2 - C32 - C31	119.1 (3)	C32 - C33 - C34	119.3 (4)
C35 - C34 - C33	121.2 (4)	C35 - C34 - N3	119.8 (4)
C33 - C34 - N3	118.8 (4)	C36 - C35 - C34	118.6 (4)
C35 - C36 - N4	116.5 (3)	C35 - C36 - C31	125.2 (4)
N4 - C36 - C31	118.2 (3)	C2 - N1 - C8	110.5 (3)
C2 - N1 - C11	125.9 (3)	C8 - N1 - C11	122.0 (3)
C2' - N1' - C8'	110.9 (3)	C2' - N1' - C11'	125.4 (3)
C8' - N1' - C11'	122.1 (3)	N1 - C2 - C10	125.8 (4)
N1 - C2 - C3	109.5 (3)	C10 - C2 - C3	124.7 (4)
N1' - C2' - C10	126.0 (3)	N1' - C2' - C3'	109.1 (3)
C10 - C2' - C3'	124.7 (3)	C9 - C3 - C13	111.1 (3)

C9 - C3 - C2	101.5 (3)	C13 - C3 - C2	108.9 (3)
C9 - C3 - C12	113.2 (3)	C13 - C3 - C12	109.6 (3)
C2 - C3 - C12	112.3 (3)	C9' - C3' - C12'	112.9 (3)
C9' - C3' - C2'	101.1 (3)	C12' - C3' - C2'	110.4 (3)
C9' - C3' - C13'	111.2 (3)	C12' - C3' - C13'	110.4 (3)
C2' - C3' - C13'	110.4 (3)	C9 - C4 - C5	119.0 (4)
C9' - C4' - C5'	120.3 (3)	C4 - C5 - C6	120.3 (4)
C4 - C5 - C14	118.2 (4)	C6 - C5 - C14	121.4 (4)
C6' - C5' - C4'	118.0 (4)	C6' - C5' - C14'	119.4 (4)
C4' - C5' - C14'	122.6 (4)	C7 - C6 - C5	121.0 (4)
C5' - C6' - C7'	122.8 (4)	C8 - C7 - C6	116.6 (4)
C8' - C7' - C6'	116.4 (3)	C9 - C8 - C7	123.3 (4)
C9 - C8 - N1	109.2 (3)	C7 - C8 - N1	127.5 (4)
C9' - C8' - C7'	122.8 (3)	C9' - C8' - N1'	108.7 (3)
C7' - C8' - N1'	128.5 (3)	C4 - C9 - C8	119.9 (4)
C4 - C9 - C3	130.7 (4)	C8 - C9 - C3	109.3 (3)
C4' - C9' - C8'	119.6 (3)	C4' - C9' - C3'	130.6 (3)
C8' - C9' - C3'	109.8 (3)	C2' - C10 - C2	128.6 (4)
C15 - C14 - C5	126.6 (4)	C15' - C14' - C5'	126.1 (4)
C14 - C15 - C16	127.3 (5)	C14' - C15' - C16'	128.7 (4)
C21 - C16 - C17	118.0 (4)	C21 - C16 - C15	117.9 (4)
C17 - C16 - C15	124.0 (4)	C17' - C16' - C21'	117.9 (4)
C17' - C16' - C15'	118.9 (4)	C21' - C16' - C15'	123.1 (4)
C18 - C17 - C16	120.3 (4)	C18' - C17' - C16'	121.3 (4)
C19 - C18 - C17	120.6 (4)	C19' - C18' - C17'	119.8 (4)
C20 - C19 - C18	118.8 (4)	C20' - C19' - C18'	119.9 (4)
C19 - C20 - C21	120.5 (4)	C19' - C20' - C21'	120.6 (4)
C16 - C21 - C20	121.8 (4)	C20' - C21' - C16'	120.5 (4)

Packungsbild von **59b**:



7.1.7. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Bis(5-phenylethynyl-1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-monomethinium-perchlorat **63b**



Summenformel	$C_{39}H_{35}ClN_2O_4$	
Molmasse	631.14	
Temperatur	143 (2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1 / n$	
Zelldimensionen	$a = 1706.6 (4) \text{ pm}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 1153.7 (3) \text{ pm}$	$\beta = 116.47 (2)^\circ$
	$c = 1835.9 (4) \text{ pm}$	$\gamma = 90^\circ$

Zellvolumen	3.2358 (13) nm ³
Formeleinheit pro Zelle Z	4
Berechnete Dichte	1.296 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.163 mm ⁻¹
F(000)	1328
Kristallgröße	0.61 x 0.38 x 0.22 mm
Gemessener θ -Bereich	3.04 bis 25.03°
Indexbereich	$0 \leq h \leq 20, -13 \leq k \leq 1, -21 \leq l \leq 19$
Anzahl der gemessenen Reflexe	6363
Unabhängige Reflexe	5700 ($R_{\text{int}} = 0.0325$)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	5700 / 49 / 458
Goodness-of-Fit an F^2	1.021
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0673, wR2 = 0.1368$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.1053, wR2 = 0.1631$
Größtes Maximum und Minimum	945 und -673 e.nm ⁻³

Tabelle A13: Bindungslängen in pm

N1 - C2	134.4 (5)	N1 - C8	142.2 (4)
N1 - C11	146.0 (4)	N1' - C2'	134.8 (5)
N1' - C8'	142.4 (4)	N1' - C11'	146.1 (4)
C2 - C10	139.0 (5)	C2 - C3	152.1 (5)
C2' - C10	138.9 (5)	C2' - C3'	152.3 (5)
C3 - C9	150.9 (5)	C3 - C12	152.6 (5)
C3 - C13	154.0 (5)	C3' - C9'	150.8 (5)
C3' - C12'	153.5 (5)	C3' - C13'	154.1 (5)
C4 - C9	137.7 (5)	C4 - C5	140.0 (5)
C4' - C9'	137.7 (5)	C4' - C5'	141.0 (5)
C5 - C6	139.8 (5)	C5 - C14	143.9 (5)
C5' - C6'	139.5 (5)	C5' - C14'	143.8 (5)

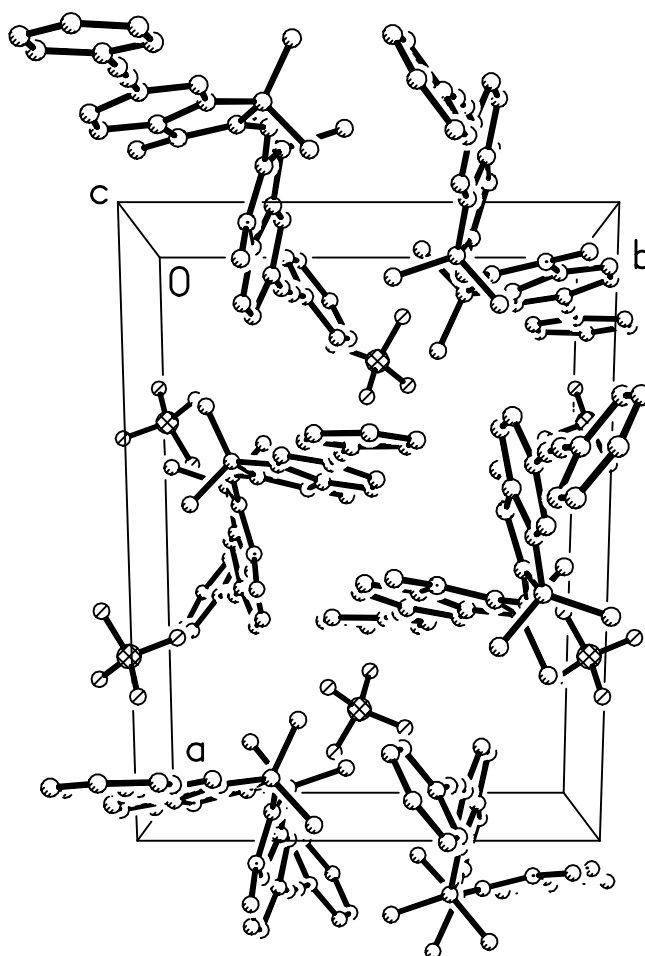
C6 - C7	138.0 (5)	C6' - C7'	139.2 (5)
C7 - C8	137.9 (5)	C7' - C8'	138.2 (5)
C8 - C9	138.7 (5)	C8' - C9'	138.1 (5)
C14 - C15	119.6 (5)	C14' - C15'	118.9 (5)
C15 - C16	143.0 (5)	C15' - C16'	143.9 (5)
C16 - C21	138.8 (5)	C16 - C17	139.6 (6)
C16' - C21'	138.5 (6)	C16' - C17'	139.2 (5)
C17 - C18	138.7 (5)	C17' - C18'	138.3 (5)
C18 - C19	139.0 (6)	C18' - C19'	136.6 (6)
C19 - C20	137.1 (6)	C19' - C20'	137.4 (7)
C20 - C21	139.2 (5)	C20' - C21'	137.4 (6)
Cl - O4a	135.2 (8)	Cl - O3a	138.2 (9)
Cl - O3'b	138.8 (7)	Cl - O2'b	138.8 (9)
Cl - O4'b	138.9 (6)	Cl - O2a	140.9 (7)
Cl - O1a	142.4 (6)	Cl - O1'b	142.9 (11)

Tabelle A14: Bindungswinkel in °

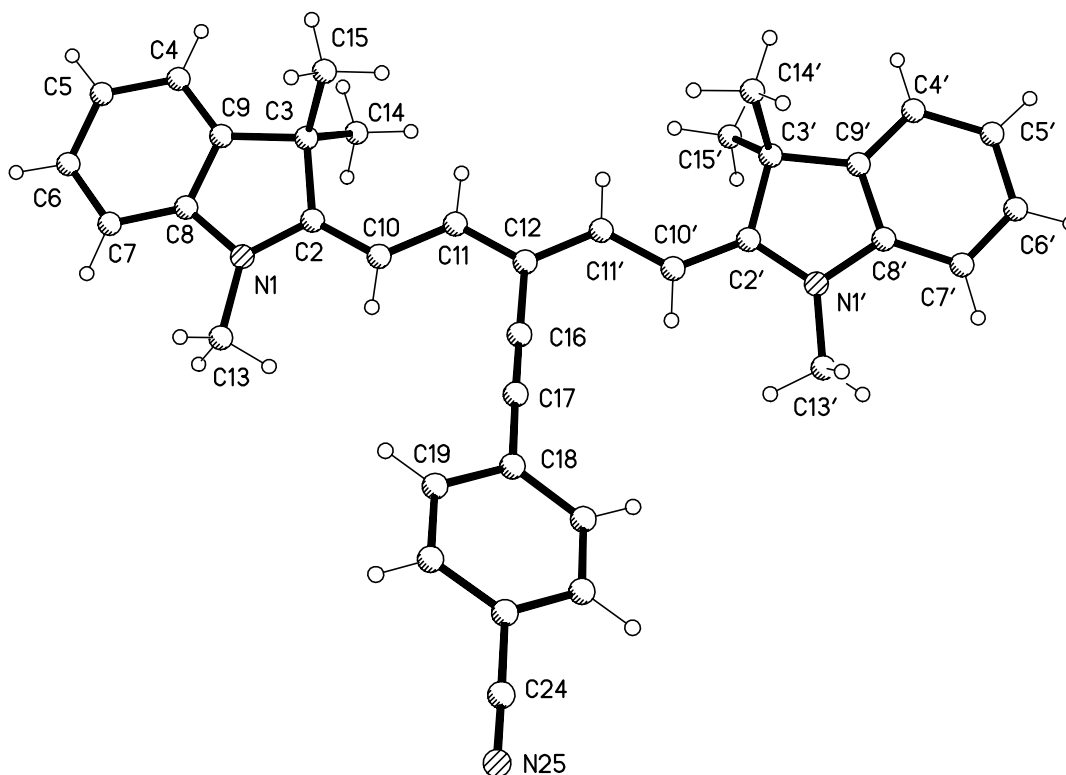
C2 - N1 - C8	110.6 (3)	C2 - N1 - C11	125.4 (3)
C8 - N1 - C11	122.4 (3)	C2' - N1' - C8'	110.3 (3)
C2' - N1' - C11'	124.9 (3)	C8' - N1' - C11'	122.5 (3)
N1 - C2 - C10	126.2 (3)	N1 - C2 - C3	109.7 (3)
C10 - C2 - C3	124.0 (3)	N1' - C2' - C10	126.2 (3)
N1' - C2' - C3'	109.8 (3)	C10 - C2' - C3'	123.9 (3)
C9 - C3 - C2	101.5 (3)	C9 - C3 - C12	113.3 (3)
C2 - C3 - C12	112.5 (3)	C9 - C3 - C13	109.5 (3)
C2 - C3 - C13	108.2 (3)	C12 - C3 - C13	111.2 (3)
C9' - C3' - C2'	101.3 (3)	C9' - C3' - C12'	112.7 (3)
C2' - C3' - C12'	111.6 (3)	C9' - C3' - C13'	111.3 (3)
C2' - C3' - C13'	109.1 (3)	C12' - C3' - C13'	110.4 (3)
C9 - C4 - C5	118.9 (3)	C9' - C4' - C5'	118.9 (3)

C6 - C5 - C4	119.6 (3)	C6 - C5 - C14	119.9 (3)
C4 - C5 - C14	120.4 (3)	C6' - C5' - C4'	119.7 (3)
C6' - C5' - C14'	121.9 (3)	C4' - C5' - C14'	118.4 (3)
C7 - C6 - C5	121.7 (3)	C7' - C6' - C5'	121.6 (3)
C8 - C7 - C6	117.2 (3)	C8' - C7' - C6'	116.7 (3)
C7 - C8 - C9	122.4 (3)	C7 - C8 - N1	128.6 (3)
C9 - C8 - N1	109.0 (3)	C9' - C8' - C7'	123.3 (3)
C9' - C8' - N1'	109.0 (3)	C7' - C8' - N1'	127.6 (3)
C4 - C9 - C8	120.0 (3)	C4 - C9 - C3	130.8 (3)
C8 - C9 - C3	109.1 (3)	C4' - C9' - C8'	119.8 (3)
C4' - C9' - C3'	130.7 (3)	C8' - C9' - C3'	109.5 (3)
C2' - C10 - C2	131.0 (3)	C15 - C14 - C5	177.8 (4)
C15' - C14' - C5'	173.7 (4)	C14 - C15 - C16	178.4 (4)
C14' - C15' - C16'	176.4 (4)	C21 - C16 - C17	118.9 (3)
C21 - C16 - C15	120.9 (4)	C17 - C16 - C15	120.2 (4)
C21' - C16' - C17'	118.8 (3)	C21' - C16' - C15'	119.9 (4)
C17' - C16' - C15'	121.3 (4)	C18 - C17 - C16	120.4 (4)
C18' - C17' - C16'	120.0 (4)	C17 - C18 - C19	119.8 (4)
C19' - C18' - C17'	120.3 (4)	C20 - C19 - C18	120.2 (4)
C18' - C19' - C20'	120.3 (4)	C19 - C20 - C21	120.2 (4)
C19' - C20' - C21'	120.1 (4)	C16 - C21 - C20	120.5 (4)
C20' - C21' - C16'	120.6 (4)	O4a - Cl - O3a	105.1 (8)
O3'b - Cl - O2'b	108.8 (7)	O3'b - Cl - O4'b	123.0 (6)
O2'b - Cl - O4'b	112.4 (7)	O4a - Cl - O2a	110.6 (6)
O3a - Cl - O2a	109.4 (6)	O4a - Cl - O1a	115.3 (8)
O3a - Cl - O1a	109.4 (7)	O2a - Cl - O1a	107.0 (5)
O3'b - Cl - O1'b	101.4 (8)	O2'b - Cl - O1'b	118.4 (12)
O4'b - Cl - O1'b	91.9 (11)		

Packungsbild von **63b**:



7.1.8. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 12-(4-Cyanophenylethynyl)-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-pentamethinium-tetrafluoroborat · Aceton 97



Summenformel	$\text{C}_{39}\text{H}_{40}\text{BF}_4\text{N}_3\text{O}$	
Molmasse	653.55	
Temperatur	143 (2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$\text{C2} / \text{C}$	
Zelldimensionen	$a = 2025.7 (7) \text{ pm}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 1630.0 (6) \text{ pm}$	$\beta = 114.16 (3)^\circ$
	$c = 2347.1 (7) \text{ pm}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$7.071 (4) \text{ nm}^3$	
Formeleinheiten pro Zelle Z	8	
Berechnete Dichte	1.228 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	0.088 mm^{-1}	

F(000)	2752
Kristallgröße	0.80 x 0.65 x 0.60 mm
Gemessener θ -Bereich	3.14 bis 25.03°
Indexbereich	$-24 \leq h \leq 22$, $-19 \leq k \leq 4$, $0 \leq l \leq 27$
Anzahl der gemessenen Reflexe	7960
Unabhängige Reflexe	6240 ($R_{\text{int}} = 0.0251$)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	6203 / 423 / 453
Goodness-of-Fit an F^2	1.029
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0854$, $wR2 = 0.2204$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.1161$, $wR2 = 0.2734$
Größtes Maximum und Minimum	650 und -508 e.nm ⁻³

Tabelle A15: Bindungslängen in pm

N1 - C2	133.7 (4)	N1 - C8	140.9 (4)
N1 - C13	146.6 (4)	C2 - C10	140.2 (5)
C2 - C3	152.8 (4)	C3 - C9	152.0 (4)
C3 - C15	153.0 (5)	C3 - C14	153.5 (5)
C4 - C9	138.2 (5)	C4 - C5	139.3 (5)
C5 - C6	138.2 (5)	C6 - C7	138.8 (5)
C7 - C8	138.4 (5)	C8 - C9	138.1 (5)
C10 - C11	137.7 (5)	C11 - C12	141.3 (4)
C12 - C11'	139.7 (5)	C12 - C16	142.9 (4)
N1' - C2'	134.8 (4)	N1' - C8'	141.6 (5)
N1' - C13'	145.1 (5)	C2' - C10'	138.5 (5)
C2' - C3'	153.9 (5)	C3' - C9'	152.3 (5)
C3' - C15'	153.2 (5)	C3' - C14'	153.2 (5)
C4' - C9'	137.6 (5)	C4' - C5'	140.0 (7)
C5' - C6'	137.0 (7)	C6' - C7'	137.9 (6)
C7' - C8'	138.6 (5)	C8' - C9'	137.4 (6)

C10' - C11'	138.6 (5)	C16 - C17	119.7 (5)
C17 - C18	143.6 (5)	C18 - C23	139.2 (5)
C18 - C19	139.8 (5)	C19 - C20	138.2 (5)
C20 - C21	139.0 (5)	C21 - C22	139.0 (5)
C21 - C24	143.4 (5)	C22 - C23	137.6 (5)
C24 - N25	114.7 (5)	B1 - F1	131.7 (6)
B1 - F1#1	131.7 (6)	B1 - F2#1	135.5 (5)
B1 - F2	135.5 (5)	O30 - C30	117.7 (8)
C30 - C31	132.0 (13)	C30 - C32	158 (2)

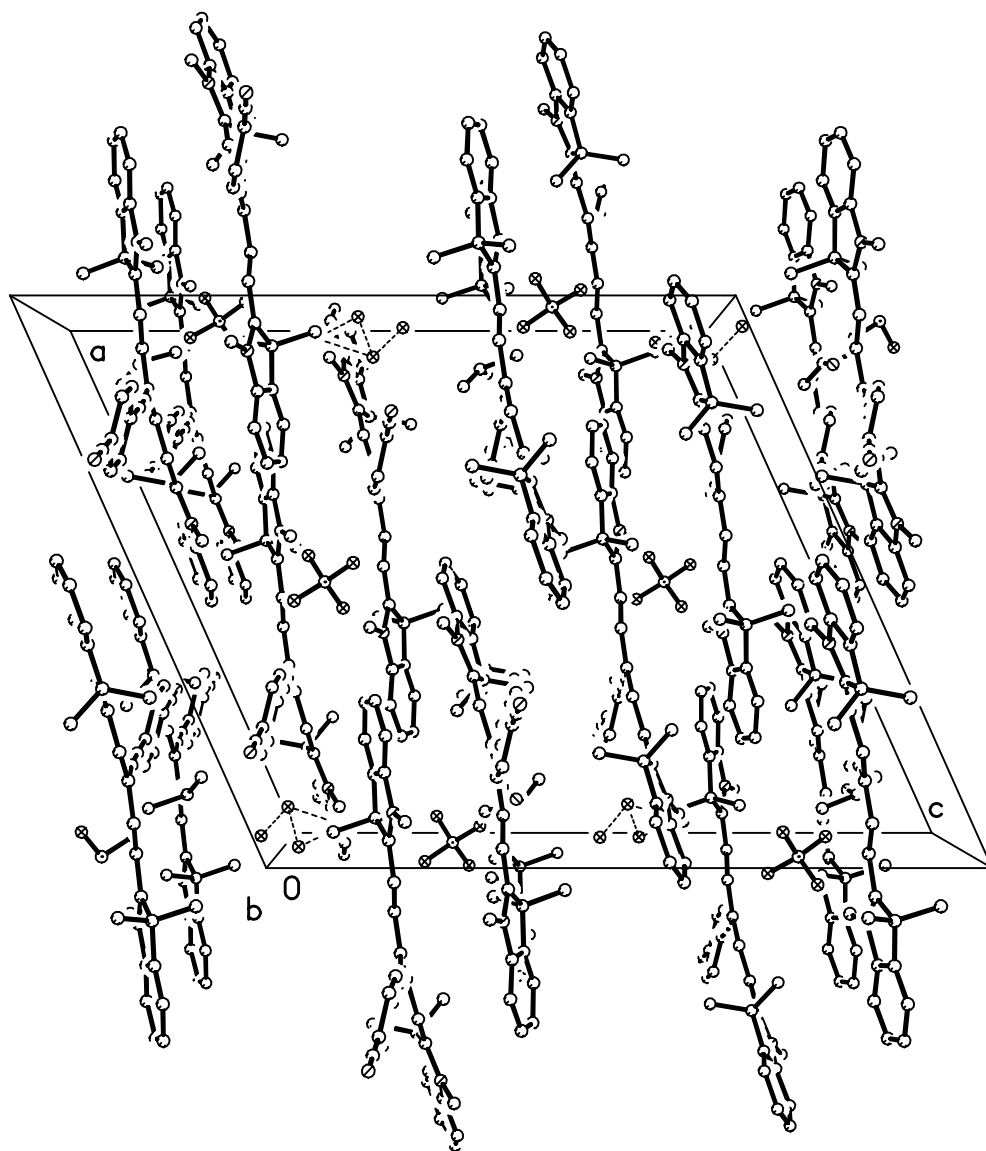
Tabelle A16: Bindungswinkel in °

C2 - N1 - C8	111.9 (3)	C2 - N1 - C13	127.6 (3)
C8 - N1 - C13	120.5 (3)	N1 - C2 - C10	123.1 (3)
N1 - C2 - C3	109.0 (3)	C10 - C2 - C3	127.9 (3)
C9 - C3 - C2	101.1 (3)	C9 - C3 - C15	110.8 (3)
C2 - C3 - C15	112.1 (3)	C9 - C3 - C14	108.8 (3)
C2 - C3 - C14	111.4 (3)	C15 - C3 - C14	112.0 (3)
C9 - C4 - C5	118.0 (3)	C6 - C5 - C4	121.0 (3)
C5 - C6 - C7	121.4 (3)	C8 - C7 - C6	116.7 (3)
C9 - C8 - C7	122.6 (3)	C9 - C8 - N1	108.8 (3)
C7 - C8 - N1	128.6 (3)	C8 - C9 - C4	120.2 (3)
C8 - C9 - C3	109.1 (3)	C4 - C9 - C3	130.6 (3)
C11 - C10 - C2	124.6 (3)	C10 - C11 - C12	124.6 (3)
C11' - C12 - C11	120.2 (3)	C11' - C12 - C16	119.7 (3)
C11 - C12 - C16	120.1 (3)	C2' - N1' - C8'	111.4 (3)
C2' - N1' - C13'	126.6 (3)	C8' - N1' - C13'	122.0 (3)
N1' - C2' - C10'	122.8 (3)	N1' - C2' - C3'	109.1 (3)
C10' - C2' - C3'	128.0 (3)	C9' - C3' - C15'	110.4 (3)
C9' - C3' - C14'	110.3 (3)	C15' - C3' - C14'	111.5 (3)
C9' - C3' - C2'	100.7 (3)	C15' - C3' - C2'	113.8 (3)

C14' - C3' - C2'	109.5 (3)	C9' - C4' - C5'	117.7 (5)
C6' - C5' - C4'	121.0 (4)	C5' - C6' - C7'	121.9 (4)
C6' - C7' - C8'	116.3 (5)	C9' - C8' - C7'	123.0 (4)
C9' - C8' - N1'	109.1 (3)	C7' - C8' - N1'	127.9 (4)
C8' - C9' - C4'	120.2 (4)	C8' - C9' - C3'	109.7 (3)
C4' - C9' - C3'	130.1 (4)	C2' - C10' - C11'	126.4 (3)
C10' - C11' - C12	124.5 (3)	C17 - C16 - C12	175.4 (4)
C16 - C17 - C18	177.8 (4)	C23 - C18 - C19	119.4 (3)
C23 - C18 - C17	120.9 (3)	C19 - C18 - C17	119.7 (3)
C20 - C19 - C18	120.0 (3)	C19 - C20 - C21	119.9 (3)
C22 - C21 - C20	120.3 (3)	C22 - C21 - C24	119.7 (3)
C20 - C21 - C24	120.0 (3)	C23 - C22 - C21	119.7 (3)
C22 - C23 - C18	120.7 (3)	N25 - C24 - C21	179.4 (4)
F1 - B1 - F1#1	106.5 (10)	F1 - B1 - F2#1	107.5 (3)
F1#1 - B1 - F2#1	108.6 (3)	F1 - B1 - F2	108.6 (3)
F1#1 - B1 - F2	107.5 (3)	F2#1 - B1 - F2	117.5 (7)
O30 - C30 - C31	140.3 (12)	O30 - C30 - C32	112.1 (13)
C31 - C30 - C32	95.8 (13)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1 -x+1,y,-z+1/2

Packungsbild von **97**:



8. Literaturverzeichnis

- [1] E. Bäuml, *Farben, Formeln, Forscher*, Piper, München, **1989**, Kap. 1.
- [2] E. Bishop, *Indicators*, Pergamon Press, Oxford, **1972**.
- [3] a) D. M. Sturmer, D. W. Hesseltine in T. H. James (Hrsg.), *The Theory of the Photographic Process*, 4. Aufl., McMillan Publishing Co., New York, **1977**.
b) H. W. Vogel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1873**, 6, 1302–1306.
c) H. W. Vogel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1875**, 8, 1635–1636.
- [4] a) E. P. Schäfer (Hrsg.), *Dye Lasers*, Springer, Berlin, **1990**.
b) M. Maeda, *Laser Dyes*, Academic Press, New York, **1984**.
- [5] a) H. Zollinger, *Color Chemistry - Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, Verlag Chemie, Weinheim, **1987**, 296.
b) K.-Y. Law, *Chem. Rev* **1993**, 93, 449–486.
- [6] F. Dickert, *Chem. unserer Zeit* **1992**, 26, 138–143.
- [7] a) K. Görlitzer, *Pharm. unserer Zeit* **1976**, 12, 1–11.
b) T. J. Dougherty in A. Castellani (Hrsg.), *Research in Photobiology*, Plenum, New York, **1977**, 435 ff.
- [8] a) D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 637–651; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 690–703.
b) P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley, New York, **1991**.
c) S. R. Marder, J. E. Sohn, G. D. Stucky, *Materials for nonlinear optics: chemical perspectives*, ACS Symposium Series 455, Washington DC, **1991**.
d) J. Zyss (Hrsg.), *Molecular nonlinear optics: materials, physics, and devices*, Academic Press, San Diego, **1994**.
- [9] a) S. Dähne, *Z. Chem.* **1965**, 5, 441–448.
b) S. Dähne, D. Leupold, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1966**, 70, 618–625.
- [10] D. M. Sturmer, *Synthesis and Properties of Cyanine and Related Compounds*, in A. Weissberger und E. C. Taylor, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Bd. 30, 441 ff, Wiley, New York **1977**.
- [11] F. M. Hamer, *The Cyanine Dyes and Related Compounds*, in A. Weissberger, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vol. 18, New York, **1964**.

-
- [12] N. Tyutyulkov, J. Fabian, A. Mehlhorn, F. Dietz, A. Tadjer, *Polymethine Dyes - Structure and Properties*, St. Kliment Ohridski University Press, Sofia, **1991**.
- [13] Ref.^[12], S. 16–21.
- [14] R. Raue, O. Riester, *Methinfarbstoffe*, in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim, **1991**, Bd. 16, 635–669.
- [15] S. Dähne, *Chimia* **1991**, *45*, 288–296.
- [16] H. Fouckhardt, *Photonik: Eine Einführung in die integrierte Optoelektronik und technische Optik*, Teubner Verlag, Stuttgart, **1994**.
- [17] H. Weber in L. Bergmann, C. Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik*, 9. Aufl. Bd. 3, *Optik*, Kap. 8, de Gruyter, Berlin, New York, **1993**, 911–981.
- [18] E. Hecht, *Optik*, 2. Aufl., Kap. 3 und 14, Addison-Wesley Publishing Company, Bonn, **1992**, 34–79 und 590–655.
- [19] J.-L. Brédas, C. Adant, P. Tackx, A. Persoons, B. M. Pierce, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 243–278.
- [20] Ref.^[8b], S. 27 ff.
- [21] Ref.^[8b], S. 59 ff.
- [22] Ref.^[8b], 218–221.
- [23] I. D. L. Albert, P. K. Das, S. Ramasesha, *J. Opt. Soc. Am. B.* **1993**, *10*, 1365–1371.
- [24] T. Johr, W. Werncke, M. Pfeiffer, A. Lau, L. Dähne, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *246*, 521–526.
- [25] T. Johr, *Untersuchung der nichtlinearen Suszeptibilitäten dritter Ordnung von polykonjugierten Materialien mit Hilfe nichtentarteter Vier-Wellen-Mischung*, Shaker Verlag, Aachen **1996**, Dissertation, Humboldt-Universität Berlin **1996**.
- [26] K. C. Rustagi, J. Ducuing, *Opt. Commun.* **1974**, *10*, 258–261.
- [27] B. M. Pierce, *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Engl.* **1991**, *1560*, 148, zitiert nach Ref.^[24].
- [28] S. R. Marder, C. B. Gorman, F. Meyers, J. W. Perry, G. Bourhill, J.-L. Brédas, B. M. Pierce, *Science* **1994**, *265*, 632–635.
- [29] F. Meyers, S. R. Marder, B. M. Pierce, J.-L. Brédas, , *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10703–10714.
- [30] C. B. Gorman, S. R. Marder, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 215–220.
- [31] S. R. Marder, J. W. Perry, *Advanced Materials* **1993**, *5*, No.11, 804-815.

-
- [32] C. Bubeck, *Nonlinear Optics* **1995**, 10, 13–22.
- [33] B. F. Levine, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, 37, 516.
- [34] J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 2664–2668.
- [35] C. W. Dirk, L.-T. Cheng, M. G. Kuzyk, *Int. J. Quant. Chem.* **1992**, 43, 27–36.
- [36] R. W. Kunz, *Molecular Modelling für Anwender*, Teubner Verlag, Stuttgart, **1991**.
- [37] R. Janoschek, *Chem. Unserer Zeit* **1995**, 29, 122–132.
- [38] M. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902–3909.
- [39] J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.* **1989**, 10, 209–220, 221–264.
- [40] a) J. J. P. Stewart, *MOPAC 6*, Quantum Chemistry Programme Exchange (QCPE) No. 455, USA.
b) J. J. P. Stewart, *MOPAC 93* code, Fujitsu Ltd., Tokyo, Japan, 1993.
- [41] T. Clark, Univ. Erlangen-Nürnberg, VAMPC MO-Package, hier PC-Version 4.45 von B. Wiedel, **1992**.
- [42] HyperChem: Hypercube Inc. and Autodesk, Inc.
- [43] Cerius², Version 2.0, **1995**, BIOSYM/Molecular Simulations Inc. (MSI), San Diego, USA.
- [44] *AMPAC*, Quantum Chemistry Programme Exchange (QCPE) No. 506, USA.
- [45] C. Lubai, C. Xing, H. Yufen, J. Griffiths, *Dyes and Pigments* **1989**, 10, 123–140.
- [46] N. Matsuzawa, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 6232–6241.
- [47] F. P. Schäfer, *Dye Lasers*, Topics in Applied Physics Vol. 1, 3. Auflage, Springer Verlag, Berlin, **1990**.
- [48] R. M. Hochstrasser, W. Kaiser, C. V. Schenk, *Picoscond Phenomena II*, Springer Verlag, Berlin **1980**.
- [49] J. D. Kendall, (Ilford Ltd.), US Pat. 2080049, **1937**; *Chem. Abstr.* **1937**, 31, 4829–4830.
- [50] J. D. Kendall, (Ilford Ltd.), US Pat. 2307049, **1943**; *Chem. Abstr.* **1943**, 37, 3362.
- [51] L. G. S. Brooker, persönliche Mitteilung an Prof. Dr. Ch. Reichardt, Marburg, **1971**.
- [52] L. G. S. Brooker, (Eastman Kodak Company), US Pat. 2976151, **1961**, Belg. Pat. 587287, **1960**; *Chem. Abstr.* **1960**, 55, 2320h.
- [53] A. I. Kiprianov, *Russ. Chem. Rev.* **1971**, 40, 594–607.

-
- [54] A. K. Chibisov, G. V. Zakharova, H. Görner Yu. A. Sogulysev, I. L. Mushkalo, A. I. Tolmachev, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 886–893.
- [55] R. Steiger, *Photogr. Sci. Eng.* **1981**, 25, 10–20.
- [56] H.-H. Johannes, Diplomarbeit, TU Braunschweig, **1993**.
- [57] R. Allmann, T. Debaerdemaeker, *Cryst. Struct. Comm.* **1976**, 5, 211–214.
- [58] G. P. Saakyan, R. P. Shibaeva, L. O. Atovmyan, *Dokl. Akad. Nauk.* **1972**, 207, 1343 (Russ.).
- [59] R. P. Shibaeva, L. O. Atovmyan, V. I. Ponomarev, O. S. Filipenko, L. P. Rozenberg *Kristallografiya* **1974**, 19, 95 (Russ.).
- [60] B. Ziemer, S. Kulpe, *J. Prakt. Chem.* **1975**, 317, 199–313.
- [61] J. Potenza, D. Mastropaolo, *Acta Cryst.* **1974**, B 30, 2353–2359.
- [62] K. Nakao, K. Yakeno, H. Yoshioka, K. Nakatsu, *Acta Cryst.* **1979**, B 35, 415–419.
- [63] R. Allmann, T. Debaerdemaeker, A.-R. Ferwanah, W. Preßler, Ch. Reichardt, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 3005–3016.
- [64] Ref.^[12], S. 22–38.
- [65] R. Kuhn, A. Winterstein, G. Balser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, 63, 3176–3184.
- [66] A. Klapproth, *Untersuchungen an Monomethincyaninen des Benzimidazols*, Dissertation, Universität Marburg/Lahn, **1972**, 148–149.
- [67] Ref.^[11], S. 58 f.
- [68] I. G. Farbenind. A.-G., Brit. Pat. 423792, **1932**, zitiert nach Ref.^[11].
- [69] W. König, *Ber. Dtsch Chem. Ges.* **1924**, 57, 685–692.
- [70] L. G. S. Brooker, R. H. Sprague, H. W. J. Cressman, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, 67, 1889–1893, 1893.
- [71] a) H. A. Piggott, E. H. Rodd (Imp. Chem. Ind. Ltd.), Brit. Pat. 344409, **1929**; *Chem. Abstr.* **1932**, 26, 315.
b) H. A. Piggott, E. H. Rodd (Imp. Chem. Ind. Ltd.), Brit. Pat. 354898, **1930**; *Chem. Abstr.* **1932**, 26, 5507.
- [72] F. M. Hamer, *J. Chem. Soc.* **1927**, 2796–2804.
- [73] a) L. M. Clark, *J. Chem. Soc.* **1928**, 2313–2320.
b) L. M. Clark, *J. Chem. Soc.* **1933**, 216.
- [74] F. M. Rowe, H. J. Twitchett, *J. Chem. Soc.* **1936**, 1704–1713, 1711.

-
- [75] L. G. S. Brooker, F. L. White, G. H. Keyes, C. P. Smith, P. F. Oesper, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 3192–3203.
- [76] I. M. Heilbron, F. Irving (Imp. Chem. Ind. Ltd.), Brit. Pat. 353889, **1930**; *Chem. Abstr.* **1932**, *26*, 5430.
- [77] H. A. Piggott, E. H. Rodd (Imp. Chem. Ind. Ltd.), Brit. Pat. 355693, **1930**; *Chem. Abstr.* **1932**, *26*, 5703.
- [78] S. Beattie, I. M. Heilbron, F. Irving, *J. Chem. Soc.* **1932**, 260–268.
- [79] Ch. Reichardt, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *715*, 74–89.
- [80] R. C. Wilson (General Anilin & Film Corp.), U.S. Pat. 2951841, **1960**; *Chem. Abstr.* **1961**, *55*, 2320.
- [81] Ch. Reichardt, W. Grahn, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1072–1087.
- [82] Ch. Reichardt, K. Halbritter, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 822–829.
- [83] W. Grahn, Ch. Reichardt, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 125–134.
- [84] L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, R. H. Sprague, R. H. Van Dyke, E. Van Lare, G. Van Zandt, F. L. White, H. W. Cressman, S. G. Dent, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5322–5350, 5349.
- [85] F. M. Hamer, *J. Chem. Soc.* **1949**, 32–37.
- [86] D. J. Gale, J. Lin, J. F. K. Wilshire, *Aust. J. Chem.* **1977**, *30*, 689–694.
- [87] M.-F. Moreau, F. Lapalus, G. Meyniel *Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther.* **1974**, *9*, 274–280.
- [88] W. Grahn, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 107–121.
- [89] A. A. Tolmachev, É. S. Kozlov, Yu. L. Slominskii, *Zh. Org. Khim* **1989**, *59*, 939–944 (Russ).
- [90] L. G. S. Brooker, F. L. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 547–551.
- [91] B. Beilenson, F. M. Hamer, *J. Chem. Soc.* **1936**, 1225–1231, 1228, 1229.
- [92] R. F. Hunter, *J. Chem. Soc.* **1930**, 125–147, 133.
- [93] D. J. Fry, J. D. Kendall, *J. Chem. Soc.* **1951**, 1716–1722, 1720.
- [94] K. J. Morgan, *J. Chem. Soc.* **1958**, 854–858, 858.
- [95] T. Isoda (Ricoh Co.), Jap. Pat. 63201665, **1988**; *Chem. Abstr.* **1988**, *110*, 104901a.
- [96] a) T. Ishiguro, E. Hamada, A. Shin (Taiyo Yuden Co., Ltd.), Jap. Pat. 6440382, **1989**; *Chem. Abstr.* **1989**, *111*, 68043g.

- b) E. Hamada, T. Ishiguro, A. Shin (Taiyo Yuden Co., Ltd.), Jap. Pat. 6440382, **1989**; *Chem. Abstr.* **1989**, *111*, 68044h.
- c) E. Hamada, A. Shin, T. Ishiguro (Taiyo Yuden Co., Ltd.), Jap. Pat. 6440385, **1989**; *Chem. Abstr.* **1989**, *111*, 68045j.
- d) E. Hamada, A. Shin, T. Ishiguro (Taiyo Yuden Co., Ltd.), Jap. Pat. 6440385, **1989**; *Chem. Abstr.* **1989**, *111*, 68053k.
- e) E. Hamada, A. Shin, T. Ishiguro (Taiyo Yuden Co., Ltd.), Jap. Pat. 6440386, **1989**; *Chem. Abstr.* **1989**, *111*, 68054m.
- f) E. Hamada, A. Shin, T. Ishiguro (Taiyo Yuden Co., Ltd.), Jap. Pat. 6440387, **1989**; *Chem. Abstr.* **1989**, *111*, 68055n.
- [97] J. D. Kendall, H. G. Suggate, *J. Chem. Soc.* **1949**, 1503–1509, 1508.
- [98] W. Grahn, Habilitationsschrift, Univers. Marburg, **1979**.
- [99] W. Grahn, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 1931–1739.
- [100] N. Gamon, Ch. Reichardt, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 2072–2094, 2092.
- [101] S. S. Malhotra, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3812–3822.
- [102] S. Trofimenko, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3243–3245.
- [103] Ch. Reichardt, K. Halbritter, *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, *737*, 99–107.
- [104] H. J. Friedrich, *Angew. Chem.* **1963**, 298.
- [105] K. Mukherjee, R. C. Parida, A. Nayak, M. K. Rout, *J. Indian Chem. Soc.* **1970**, *47*, 1121–1128.
- [106] J. Rheinheimer, Diplomarbeit, TU Braunschweig, **1983**.
- [107] L. Dähne, W. Grahn, C. Tanaka, A. Kawamoto, J. Tanaka, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 893–896.
- [108] A. Butler, D. Lloyd, H. McNab, D. R. Marshall, K. S. Tucker, *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, 133–135.
- [109] J. Kucera, Z. Arnold, *Collect. Czech. Chem. Comm.* **1967**, *32*, 1704–1718.
- [110] M. Lipowska, S. E. Patterson, G. Patonay, L. Strekowski, *J. Heterocyclic Chem.* **1993**, *30*, 1177–1180.
- [111] E. B. Merkushev, N. D. Simakhina, G. M. Koveshnikova, *Synthesis* **1980**, 486–487.
- [112] W.-W. Sy, *Tetrahedron Letters* **1993**, *34*, 6223–6224.
- [113] P. G. Jones, *Chem. Ber.* **1981**, *17*, 222–225.

-
- [114] R. F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Syntheses*, Academic Press, New York, **1985**.
- [115] A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2379–2411.
- [116] V. N. Kalinin, *Synthesis* **1992**, 413–432.
- [117] R. F. Heck, *Organic Reaktionen* **1982**, *27*, 345–390.
- [118] H. A. Dieck, R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1133–1136.
- [119] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627–630.
- [120] J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1989**, *98*, 504–519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508.
- [121] H. Takalo, J. Kankare, E. Hänninen, *Acta Chem. Scand. B* **1988**, *42*, 448–454.
- [122] A. P. Melissaris, M. H. Litt, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5818–5821.
- [123] D. Solooki, J. D. Bradshaw, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Organometallics* **1994**, *13*, 451–455.
- [124] P. Jutzi, U. Gilge, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *246*, 163–168.
- [125] D. Peters, A. B. Hörnfeldt, S. Gronowitz, *J. Heterocyc. Chem.* **1990**, *27*, 2165–2173.
- [126] D. J. Chadwick, C. Willbe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I* **1977**, 887–893.
- [127] G. Palmisano, M. Santagostino, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 2356–2366.
- [128] L. L. Brott, S. J. Clarson, B. A. Reinhardt, ACS/OSA Symposium on Polymeric and Organic Materials for Optical Applications, Orlando, FL, USA, **1996**, Poster: *Synthesis of a Family of Heterocyclic Nonlinear Optical Materials*.
- [129] S. L. Mayo, B. D. Olafson, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8897–8909.
- [130] MOPAC 6 Handbuch **1990**.
- [131] U. Wild, Zürich, *PCSCF3D*, Version 4/**1993**, von B. Knieriem, Univ. Göttingen, Parameter von R. Zahradnik und R. Gleiter.
- [132] L. Eggers, *Synthese und Eigenschaften neuartiger Diazaxanthylumfarbstoffe*, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, **1993**.
- [133] Dr. H. M. Schiebel, Techn. Univers. Braunschweig, pers. Mitteilung, April **1997**.
- [134] K. Nakatsu, H. Yoshioka, T. Aoki, *Chem. Lett.* **1972**, *241*, 339.
- [135] H.-H. Johannes, W. Grahn, I. Dix, P. G. Jones, *Acta Cryst.* **1997**, *C53*, 1432–1434.
- [136] H.-H. Johannes, W. Grahn, I. Dix, P. G. Jones, *Acta Cryst.* **1997**, *C53*, 1363–1366.
- [137] H.-H. Johannes, W. Grahn, A. Reisner, P. G. Jones, *Tetrahedron Letters* **1995**, *36*, 7225–7228.

-
- [138] W. Grahn, H.-H. Johannes, J. Rheinheimer, B. Knieriem, E.-U. Würthwein, *Liebigs Ann. Chem.* **1995**, 1003–1009.
- [139] A. Hoekstra, P. Meertens, *Acta Cryst.* **1975**, B31, 2813–2817.
- [140] J. Emsley, *The Elements*, Oxford University Press, **1989**.
- [141] Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für Wissenschaftlich-technische Information mbH, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland, Referenznummer CSD-401923.
- [142] J. K. Sanders, J. D. Mersh, *Prog. NMR Spectrosc.* **1982**, 15, 353.
- [143] K. Ibrom, *Through-space ^{19}F , ^{19}F -, ^{19}F , ^{13}C -, ^{19}F , ^1H -Spin-Spin-Kopplungen in Fluorocyclophanen*, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, **1994**.
- [144] R. Radeaglia, G. Engelhardt, E. Lippmaa, T. Pehk, K.-D. Nolte, S. Dähne, *Org. Magn. Resonance* **1972**, 4, 571–576.
- [145] R. Radeaglia, *J. Prakt. Chem.* **1973**, 315 (6), 1121–1130.
- [146] R. Radeaglia, E. Gey, Th. Steiger, S. Kulpe, R. Lück, M. Ruthenberg, M. Stierl, *J. Prakt. Chem.* **1974**, 316 (5), 766–772.
- [147] H. Kuhn, *Angew. Chem.* **1959**, 71, 93–101
- [148] M. Klessinger, *Chem. Unserer Zeit* **1978**, 12, 1–11.
- [149] J. Fabian, H. Hartmann, *Light Absorption of Organic Colorants*, Reactivity and Structure, Vol. 12, Springer Verlag, Berlin, **1980**, 162 ff.
- [150] Ch. Gerthsen, H. O. Kneser, H. Vogel, *Physik*, 16. Aufl., Kap. 4, Springer-Verlag, Berlin, **1989**, 131–192.
- [151] G. R. Meredith, S. H. Stevenson, in J. Messiers et al. (eds): *Nonlinear Optical Effects in Organic Polymers*, Kluwer Academic Publishers, **1989**.
- [152] W. Werncke, T. Johr, A. Lau, M. Pfeifer, Max-Born-Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie, Rudower Chaussee 6, D-12489 Berlin.
- [153] Prof. Dr. M. Schwoerer, Th. Fehn, A. Feldner, T. Vogtmann, M. Welscher, Lehrstuhl Experimentalphysik II, Universität Bayreuth, Universitätsstr. 30, D-D-95440 Bayreuth.
- [154] A. Feldner, M. Welscher, Universität Bayreuth, pers. Mitteilungen, März/April **1998**
- [155] P. P. Ho, W. R. R. Alfano, *Phys. Rev. A* **1979**, 20 (5), 2170.
- [156] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 3. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, **1992**, 355 ff.
- [157] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen.

-
- [158] Autorenkollektiv, *Organikum*, 18. Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1990**, 638–659.
- [159] W. Gottardi, *Monatsh. Chem.* **1968**, 99, 815–822.
- [160] K. G. Blaikie, W. H. Perkin, *J. Chem. Soc.* **1924**, 313.

Publikationen und Tagungsbeiträge

- 1) W. Grahn, H.-H. Johannes, J. Rheinheimer, B. Knieriem, E.-U. Würthwein, *Liebigs Ann.* **1995**, 1003–1009: *Halogenated Indocyanines: Synthesis, Conformational Behavior, and Light Absorption.*
- 2) H.-H. Johannes, W. Grahn, 8th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA), Braunschweig, **30.07.–04.08.1995**: *Cross-Coupling Reactions with Cyanines.*
- 3) W. Grahn, H.-H. Johannes, C. B. Jeoung, J. Rheinheimer, 2. Fachtagung über Iminiums Salze, Stimpfach-Rechenberg bei Aalen, **20.09.–22.09.1995**: *Direkte Funktionalisierung von Cyaninen.*
- 4) H.-H. Johannes, W. Grahn, A. Reisner, P. G. Jones, *Tetrahedron Letters* **1995**, Vol. 36, 7225–7228: *Ethynylated, Vinylated and Hetarylated Indodicarbocyanines by Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions.*
- 5) A. Böhrer, D. Ammermann, C. Rompf, W. Kowalsky, A. M. Richter, H.-H. Johannes, W. Grahn, Proc. International Symposium of the Society of Information Display (SID) '96, San Diego, USA, **1996**, 188–191: *Low Voltage Blue and Green Emitting Diodes Using Starburst Hole Transport Layers.*
- 6) A. Böhrer, D. Ammermann, S. Dirr, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, W. Grahn, A. M. Richter, Inorganic and organic electroluminescence, 8th International Workshop, EL 96 Berlin, ed. by R. H. Mauch, H.-E. Gumlich, Berlin: Wissenschaft und Technik Verlag Dr. Jürgen Groß, **1996**, 227–230: *Low Voltage Operating Blue and Green Elektroluminescent Devices.*

- 7) S. Dirr, H.-H. Johannes, D. Ammermann, A. Böhrer, W. Grahn, W. Kowalsky, Inorganic and organic electroluminescence, 8th International Workshop, EL 96 Berlin, ed. by R. H. Mauch, H.-E. Gumlich, Berlin: Wissenschaft und Technik Verlag Dr. Jürgen Groß, **1996**, 359–362: *Thin Films of Rare Earth Metal Complexes as Emitter in Organic Elektroluminescent Devices*.
- 8) S. Dirr, H.-H. Johannes, D. Ammermann, A. Böhrer, W. Kowalsky, Conference on Lasers and Electro-Optics/Europe (CLEO/Europe) '96, Hamburg, **1996**: *Organic Elektroluminescent Devices Using Rare-Earth Komplexe Thin Films*.
- 9) S. Dirr, H.-H. Johannes, D. Ammermann, A. Böhrer, W. Kowalsky, Extended Abstracts, of the ACS/OSA Symposium on Polymeric and Organic Materials for Optical Applications, Orlando, FL, USA, **1996**, 418–419: *Organic Multilayer Electroluminescent Devices Using Lanthanide β -Diketonates*.
- 10) D. Ammermann, A. Böhrer, S. Dirr, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, *AEÜ Int. J. Electron. Commun.* 50, **1996**, No. 5, 327–333: *Multilayer Organic Light Emitting Diodes for Flat Panel Displays*.
- 11) W. Werncke, M. Pfeiffer, A. Lau, W. Grahn, H.-H. Johannes, *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, 226, 99–106: *Third-order hyperpolarizabilities of homologous series of meso-nitrogen substituted thiocyanines*.
- 12) S. Dirr, H.-H. Johannes, J. Schöbel, D. Ammermann, A. Böhrer, W. Grahn, W. Kowalsky, 1997 SID International Symposium (Boston, MA), Digest of Technical Papers, Society for Information Display (SID), Santa Ana, CA, USA, **May 1997**, 778–781: *Vacuum deposited thin films of lanthanide complexes: spectral properties and application in organic light emitting diodes*.

- 13) P. Urbach, S. Dirr, H.-H. Johannes, S. Wiese, W. Kowalsky, Extended Abstracts, of the of the International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM '97), Hamamatsu, Japan, **1997**, 418–419: *Microcavity Device Structures and Lanthanide Complexes for Narrow Bandwidth Light Emitting Diodes*.
- 14) W. Grahn, H.-H. Johannes, T. Laue, U. Lawrentz, Workshop on Nonlinear-Optical Properties of Polymers and Related Topics, Universität Bayreuth, **30.06.–01.07.1997**: *Approaches to oligomers of polymethines and pseudo-Ladder Polymers: Novel Materials for Cubic Nonlinear Applications*.
- 15) W. Grahn, H.-H. Johannes, U. Lawrentz, 2. Workshop über konjugierte Polymere und Oligomere, Blaubeuren bei Ulm, **02.–06.07.1997**: *Oligomere Cyaninen und Quadraine*.
- 16) A. Böhrer, S. Dirr, H.-H. Johannes, D. Ammermann, W. Kowalsky, *Synth. Met.* **1997**, 91 (1-3), 95–97: *Influence of the Process Vacuum on the Device Performance of Organic Light Emitting Diodes*.
- 17) S. Dirr, S. Wiese, H.-H. Johannes, D. Ammermann, A. Böhrer, W. Grahn, W. Kowalsky, *Synth. Met.* **1997**, 91 (1-3), 53–56: *Luminescence Enhancement in Microcavity Organic Multilayer Structures*.
- 18) S. Dirr, S. Wiese, H.-H. Johannes, D. Ammermann, A. Böhrer, W. Grahn, W. Kowalsky, Proc. Bayreuth Polymer & Material Research Symposium, Bayreuth, **1997**: *Microcavity effects in organic multilayer structures*.
- 19) W. Grahn, H.-H. Johannes, U. Lawrentz, 3. Fachtagung über Iminiumsalse, Stimpfach-Rechenberg bei Aalen, **17.09.–19.09.1997**: *Oligomere Cyaninen und Quadraine*.
- 20) W. Grahn, H.-H. Johannes, U. Lawrentz, H. Nerenz, Photonik-Symposium der Volkswagen-Stiftung, **08.–10.10. 1997**, Würzburg, *Polymethine als NLO-phore*.

- 21) S. Dirr, H.-H. Johannes, S. Wiese, D. Ammermann, A. Böhler, W. Grahn, W. Kowalsky, ACS/OSA Symposium on Organic Materials and Devices in Display Technology, San Francisco, CA, USA, **1997**: *Nearly monochromatic light emitting diodes based on organic thin films*.
- 22) S. Dirr, S. Wiese, H.-H. Johannes, D. Ammermann, A. Böhler, W. Kowalsky, *Macromol. Symp.* **1997**, 125, 69–76, Verlag Hüthig & Wepf, Zürich: *Photoluminescence Enhancement in Organic Microcavity Structures*.
- 23) W. Kowalsky, A. Böhler, P. Urbach, J. Schöbel, S. Dirr, H.-H. Johannes, D. Ammermann, Proceedings of the Conference on Modulated Semiconductor Structures 8, Santa Barbara, CA, USA, **14.–18.07. 1997**, I TH17: *Organic Heterostructures for Electronic and Photonic Devices*.
- 24) H.-H. Johannes, W. Grahn, I. Dix, P. G. Jones, *Acta Cryst.* **1997**, C53, 1363–1366: *1,3,3-Trimethyl-5-styryl-2-[(1,3,3-trimethyl-5-styryl-2-indolinylidene)methyl]-3H-indolium Picrate: an Extended Trichromophoric System*.
- 25) H.-H. Johannes, W. Grahn, I. Dix, P. G. Jones, *Acta Cryst.* **1997**, C53, 1432–1434: *5-Iodo-2-[iodo(5-iodo-1,3,3-trimethyl-2-indolinylidene)methyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium Perchlorate: a Highly Overcrowded Cyanine Dye*.
- 26) W. Wernecke, M. Pfeiffer, T. Johr, A. Lau, W. Grahn, H.-H. Johannes, L. Dähne, *Chemical Physics*, **1997**, 216, 337–347: *Increase and saturation of the third-order hyperpolarizabilities in homologous series of symmetric cyanines*.
- 27) S. Dirr, S. Wiese, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, *Adv. Mat.* **1998**, 10 (2), 167–171: *Organic Electro- and Photoluminescent Microcavity Devices*.
- 28) A. Feldner, Th. Fehn, Th. Vogtmann, M. Schwörer, H.-H. Johannes, W. Grahn, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft **1998**, Poster CP5.5, Bayreuth: *Nichtlinear optische Eigenschaften ausgewählter Polymethine: Einfluß von Substituenten und Kettenlänge*.

- 29) W. Werncke, M. Pfeiffer, A. Lau, W. Grahn, H.-H. Johannes, L. Dähne, *J. Opt. Soc. Am. B*, **1998**, Vol 15 (No. 2), 863–870: *Alternation and saturation effects in the dependence of the third-order hyperpolarizabilities of cyanines*.
- 30) S. Dirr, A. Böhler, S. Wiese, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1998**, 37, 1457–1461: *Organic Electro- and Photoluminescent Microcavity Devices*.
- 31) J. Schöbel, A. Böhler, S. Dirr, H.-H. Johannes, A. Rückmann, P. Urbach, S. Wiese, W. Kowalsky, Display and Vacuum Electronics: contributions of ITG conference, ITG-Fachbericht 150, VDE-Verlag Berlin, **1998**, 99–104: *Organic Electroluminescence*,
- 32) W. Grahn, H.-H. Johannes, U. Lawrentz, M. Kröner, A. Feldner, M. Welscher, Th. Fehn, M. Schwörer, Colorchem '98, Spindleruv Mlyn, Czech Republic **17.–21.05 1998**: *Oligomeric Cyanines und Squaraines*.
- 33) A. Böhler, P. Urbach, J. Schöbel, S. Dirr, H.-H. Johannes, D. Ammermann, W. Kowalsky, *Physica E 2* **1998**, 562–572: *Organic heterostructures for electronic and photonic devices*.
- 34) D. Metzdorf, A. Böhler, S. Dirr, H.-H. Johannes, H. Neuner, J. Schöbel, W. Kowalsky, Extended Abstracts of the Inorganic and Organic Electroluminescence, 9th International Workshop, 4th Int. Conf.on Sci and Techn. of Display Phosphors, Bend, OR, USA, **1998**, 91–94: *Improved Lifetime and Efficiency of Organic Light Emitting Devices Using a New Fabrication Technique*.
- 35) T. Benstem, S. Dirr, A. Böhler, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, Extended Abstracts of the Inorganic and Organic Electroluminescence, 9th International Workshop, 4th Int. Conf.on Sci and Techn. of Display Phosphors, Bend, OR, USA, **1998**, 95–98: *Europium-Chelate Based Microcavity OLEDs with a Guest-Host Emission Layer*.

- 36) A. Feldner, M. Welscher, Th. Fehn, Th. Vogtmann, M. Schwörer, H.-H. Johannes, W. Grahn, International Bunsen Discussion Meeting, *Poster P 4-2*, **27.–30.09.1998**
Heidelberg: *Nichtlinear optische Eigenschaften ausgewählter Polymethine: Einfluß von Substituenten und Kettenlänge*.
- 37) W. Kowalsky, H.-H. Johannes, T. Benstem, A. Böhler, S. Dirr, D. Metzdorf, H. Neuner, J. Schöbel, Photonik-Symposium der Volkswagen-Stiftung, **14.–16.10. 1998**, Seeheim-Jugenheim, *Organische Elektrolumineszenz*.
- 38) Wolfgang Kowalsky, Torsten Benstem, Achim Böhler, Siegfried Dirr, Hans-Hermann Johannes, Dirk Metzdorf, Helge Neuner, Jörg Schöbel, SPIE Conference on Light-Emitting Diodes: Research, Manufacturing and Applications III, San Jose, CA, USA, **1999**, SPIE Vol. 3621, 103–114: *Improved Lifetime and Efficiency of Organic Light Emitting Diodes for Applications in Displays*.
- 39) Wolfgang Kowalsky, Torsten Benstem, Achim Böhler, Siegfried Dirr, Hans-Hermann Johannes, Dirk Metzdorf, Helge Neuner, Jörg Schöbel and Peter Urbach, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 1719–1725: *Organic molecular beam deposition: technology and applications in electronics and photonics*.
- 40) W. Kowalsky, T. Benstem, A. Böhler, S. Dirr, H.-H. Johannes, D. Metzdorf, H. Neuner, J. Schöbel, *Advances in Solid State Physic.* **1999**, *39*, 91–100: *Organic Electroluminescent Devices*.
- 41) M. Stöbel, J. Staudigel, F. Steuber, J. Blässing, J. Simmerer, A. Winnacker, H. Neuner, D. Metzdorf, H.-H. Johannes and W. Kowalsky, *Synth. Met.* **1999**, im Druck: *Electron injection and transport in 8-hydroxyquinoline aluminium*.
- 42) W. Kowalsky, T. Benstem, A. Böhler, H.-H. Johannes, D. Metzdorf, H. Neuner and J. Schöbel: 9th Int. Conf. on Unconventional Photoactive Systems (UPS'99), Würzburg, **1999**, 103–104: *Electroluminescence from Organic Thin Film Multilayers*.